

---

# Porphyrin-Disäuren als funktionelle Kationen für Hauptgruppenhalogenidometallat-Verbindungen sowie die Exfoliation von $\text{BiI}_3$

---

Kumulative Dissertationsschrift

zur Erlangung des akademischen Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
(Hochschulkennziffer 1180)  
vorgelegt von

Bettina Wagner, M. Sc.  
aus Frankfurt am Main

Marburg 2021

Erstgutachterin:	Dr. Johanna Heine
Zweitgutachterin:	Prof. Dr. Stefanie Dehnen
Promotionsverfahren eröffnet:	17.05.2021
Annahme der Dissertation:	01.07.2021
Disputationstermin:	07.07.2021





*Für Frederic und Merle*



We are not to tell nature what she's gotta be...  
She's always got better imagination than we have.

*Richard Feynman*



# Lizensierung

---

Das Originaldokument ist von dem Publikationsserver der Philipps-Universität Marburg abrufbar.

The original document is available from the Philipps-Universität Marburg publication server.

<http://archiv.ub.uni-marburg.de>

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons „Namensnennung - Nicht-kommerziell - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International“ Lizenz.



Die vollständige Lizenz finden Sie unter:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

This work is licensed under a Creative Commons „Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International“ license.



# Erklärung

---

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde. Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

„Porphyrin-Disäuren als funktionelle Kationen für Hauptgruppenhalogenidometallat-Verbindungen sowie die Exfoliation von  $\text{BiI}_3$ “

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet, sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 17.05.2021

Bettina Wagner

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 2017 bis Mai 2021 unter der Leitung von Dr. Johanna Heine am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.





# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Elementhalogenide der Gruppe 15 . . . . .	1
1.1.1	Trihalogenide des Bismuts und des Antimons . . . . .	4
1.2	Halogenidometallate der Gruppe 15 . . . . .	7
1.2.1	Halogenidobismutat-Anionen . . . . .	8
1.2.2	Halogenidoantimonat-Anionen . . . . .	11
1.3	Organische makrocyclische Verbindungen . . . . .	14
1.3.1	Kronenether . . . . .	14
1.3.2	Porphyrine . . . . .	16
1.4	Materialklassen . . . . .	19
1.4.1	2D-Materialien . . . . .	19
1.4.2	Anorganisch-Organische Hybridmaterialien . . . . .	20
1.5	Exfoliation . . . . .	24
1.5.1	Mechanische Exfoliation . . . . .	25
1.5.2	Flüssigphasenexfoliation . . . . .	26
1.5.3	Gasphasenabscheidung . . . . .	27
1.5.4	Exfoliation von Molybdändisulfid . . . . .	28
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>Kumulativer Teil</b>	<b>35</b>
3.1	Chemical Surface Reactivity of Bismuth Triiodide . . . . .	36
3.2	(15-crown-5)BiI <sub>3</sub> as a Building Block for Supramolecular Aggregates . . . . .	46
3.3	Square-Pyramidal BiX <sub>5</sub> (X = Br, Cl/Br) Unit . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Unveröffentlichte Ergebnisse</b>	<b>59</b>
4.1	Pyridylporphyrine . . . . .	60
4.1.1	[H <sub>6</sub> T(4-Py)P][SbCl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) . . . . .	61
4.1.2	[H <sub>2</sub> T(3-Py-CH <sub>3</sub> )P][Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ][SbBr <sub>5</sub> (MeOH)]Br·0,65H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> ) . . . . .	63
4.1.3	[H <sub>2</sub> T(3-Py-CH <sub>3</sub> )P][BiBr <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> HBr·3H <sub>2</sub> O ( <b>3</b> ) . . . . .	67
4.2	Substituierte Phenylporphyrine . . . . .	70
4.2.1	[H <sub>2</sub> T(Ph-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )P] <sub>4</sub> [Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sub>4</sub> [Bi <sub>4</sub> Br <sub>20</sub> ]·4Br ( <b>4</b> ) . . . . .	71

---

4.2.2	$[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph}-\text{CH}_3)\text{P}]_2 \cdot 4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) . . . . .	74
4.3	Phenylporphyrin . . . . .	76
4.3.1	$[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiCl}_4]\text{Br}$ ( <b>6</b> ) . . . . .	77
4.3.2	$[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]_4(\text{Bi}_4\text{I}_{16})_2 \cdot 2\text{HI} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( <b>7</b> ) . . . . .	79
4.4	Kronenether . . . . .	81
4.4.1	$(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{BiI}_3 \cdot \text{C}_2\text{I}_4$ ( <b>8</b> ) . . . . .	82
4.4.2	$[(12\text{-K-}4)_2\text{Na}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ ( <b>9</b> ) . . . . .	83
4.4.3	$[(15\text{-K-}5)_2\text{Na}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ ( <b>10</b> ) . . . . .	86
4.5	Flüssigphasenexfoliation von $\text{BiI}_3$ . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>Summary</b>	<b>97</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>103</b>
<b>A</b>	<b>Lebenslauf</b>	<b>111</b>
<b>B</b>	<b>Publikationsliste</b>	<b>113</b>
<b>C</b>	<b>Anhang</b>	<b>115</b>
C.1	Erläuterungen . . . . .	115
C.2	Synthesevorschriften . . . . .	117
C.3	Kristallstrukturdaten und PXRD Aufnahmen . . . . .	121
<b>D</b>	<b>Elektronische Zusatzinformationen zu den Publikationen</b>	<b>141</b>
D.1	Chemical Surface Reactivity of Bismuth Triiodide . . . . .	141
D.2	$(15\text{-crown-}5)\text{BiI}_3$ as a Building Block for Supramolecular Aggregates .	147
D.3	Square-Pyramidal $\text{BiX}_5$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl/Br}$ ) Unit . . . . .	162
<b>E</b>	<b>Genehmigungen zum Abdruck der Publikationen</b>	<b>185</b>

# Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 1.1:	EX <sub>3</sub> -Pyramide. . . . .	2
Abb. 1.2:	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH]SbCl <sub>3</sub> und $\frac{1}{\infty}\{[(1,2-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{BiCl}_3]_2\}$ . . . . .	3
Abb. 1.3:	Ausschnitte aus der Kristallstruktur von BiCl <sub>3</sub> . . . . .	4
Abb. 1.4:	Ausschnitte aus der Kristallstruktur von BiBr <sub>3</sub> . . . . .	5
Abb. 1.5:	Ausschnitte aus der Kristallstruktur von BiI <sub>3</sub> . . . . .	7
Abb. 1.6:	Einkernige Halogenidobismutat-Anionen. . . . .	8
Abb. 1.7:	Zweikernige Halogenidobismutat-Anionen. . . . .	9
Abb. 1.8:	$\frac{1}{\infty}[\text{BiI}_5]^{2-}$ -Anion in [TMP][BiI <sub>5</sub> ]. . . . .	9
Abb. 1.9:	$\frac{1}{\infty}[\text{BiI}_4]^{-}$ -Anion in [TTF][BiI <sub>4</sub> ]. . . . .	10
Abb. 1.10:	[Bi <sub>8</sub> I <sub>28</sub> ] <sup>4-</sup> -Anion in [(Dibenzo18-K-6)Na(MeCN) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> [Bi <sub>8</sub> I <sub>28</sub> ]·6MeCN. . . . .	10
Abb. 1.11:	<i>Trans</i> -Einfluss in Iodidobismutaten. . . . .	11
Abb. 1.12:	[SbCl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion in [C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N] <sub>2</sub> [SbCl <sub>5</sub> ]. . . . .	12
Abb. 1.13:	Bindungslängen in Iodidoantimonaten. . . . .	12
Abb. 1.14:	Valenzstrichformeln von Phen, Btea, [(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe] und [Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]. . . . .	13
Abb. 1.15:	[Sb <sub>6</sub> I <sub>22</sub> ] <sup>4-</sup> -Anion. . . . .	13
Abb. 1.16:	Kronenether. . . . .	15
Abb. 1.17:	Kristallstrukturausschnitte Kronenetherkomplexe. . . . .	15
Abb. 1.18:	Nomenklatur Porphyrine. . . . .	16
Abb. 1.19:	Valenzstrichformel des Häm <i>b</i> . . . . .	17
Abb. 1.20:	Substituierte Porphyrin-Disäuren. . . . .	18
Abb. 1.21:	Porphyrin-Disäuren. . . . .	18
Abb. 1.22:	Graphen und Graphit. . . . .	20
Abb. 1.23:	Zitationsgeschichte Perowskit Solarzellen. . . . .	21
Abb. 1.24:	[MV][Bi <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ]. . . . .	22
Abb. 1.25:	[MV] <sub>3</sub> [Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] und [MV] <sub>4</sub> [Bi <sub>6</sub> Cl <sub>28</sub> ]. . . . .	23
Abb. 1.26:	Strangartige Anordnung von Porphyrinkationen. . . . .	24
Abb. 1.27:	[H <sub>6</sub> T(4-Py)P][BiCl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> . . . . .	24
Abb. 1.28:	Mechanische Exfoliation Weg A. . . . .	26
Abb. 1.29:	Mechanische Exfoliation Weg B. . . . .	26
Abb. 1.30:	Flüssigphasenexfoliation. . . . .	27
Abb. 2.1:	Sketche BiI <sub>3</sub> -Monolagen. . . . .	32

---

Abb. 2.2:	Projektentwurf Thema B. . . . .	33
Abb. 3.1:	TOC-Grafik $\text{BiI}_3$ . . . . .	37
Abb. 3.2:	TOC-Grafik $(15\text{-Krone-5})\text{BiI}_3$ . . . . .	47
Abb. 3.3:	TOC-Grafik quadratisch-pyramidale $\text{BiX}_5$ -Einheit. . . . .	53
Abb. 4.1:	Verbindung 1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. . . . .	61
Abb. 4.2:	Verbindung 1: Blick entlang der kristallographischen $a$ -Achse. . . .	62
Abb. 4.3:	Verbindung 1: Gestapelte Porphyrinkationen. . . . .	63
Abb. 4.4:	Verbindung 2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. . . . .	64
Abb. 4.5:	Verbindung 2: $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anion. . . . .	65
Abb. 4.6:	Verbindung 2: Blick entlang der kristallographischen $c$ -Achse. . . .	66
Abb. 4.7:	Verbindung 3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. . . . .	67
Abb. 4.8:	Verbindung 3: $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ -Anion. . . . .	68
Abb. 4.9:	Verbindung 3: Blick entlang der kristallographischen $c$ -Achse. . . .	68
Abb. 4.10:	Verbindung 3: Blick entlang der kristallographischen $b$ -Achse. . . .	69
Abb. 4.11:	Verbindung 4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. . . . .	71
Abb. 4.12:	Verbindung 4: $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{2-}$ -Anion. . . . .	72
Abb. 4.13:	Verbindung 4: $[\text{Bi}_4\text{Br}_{20}]^{8-}$ -Anionenkette. . . . .	73
Abb. 4.14:	Verbindung 4: Blick entlang der kristallographischen $b$ -Achse. . . .	73
Abb. 4.15:	Verbindung 5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. . . . .	74
Abb. 4.16:	Verbindung 5: Gestapelte Porphyrinkationen. . . . .	75
Abb. 4.17:	Verbindung 5: Blick entlang der kristallographischen $a$ -Achse. . . .	75
Abb. 4.18:	Verbindung 6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. . . . .	77
Abb. 4.19:	Verbindung 6: $[\text{BiCl}_4]^-$ -Anionenkette und Porphyrinstränge. . . . .	78
Abb. 4.20:	Verbindung 6: Blick entlang der kristallographischen $b$ -Achse. . . .	78
Abb. 4.21:	Verbindung 7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. . . . .	79
Abb. 4.22:	Verbindung 7: $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ -Anion. . . . .	80
Abb. 4.23:	Verbindung 7: Blick entlang der kristallographischen $b$ -Achse. . . .	80
Abb. 4.24:	Verwendete Halogenbrückendonoren. . . . .	81
Abb. 4.25:	Verbindung 8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. . . . .	82
Abb. 4.26:	Verbindung 8: Kristallstrukturausschnitte. . . . .	83
Abb. 4.27:	Verbindung 9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. . . . .	84
Abb. 4.28:	Verbindung 9: $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anion. . . . .	84
Abb. 4.29:	Verbindung 9: Blick entlang der kristallographischen $a$ -Achse. . . .	85
Abb. 4.30:	Verbindung 10: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. . . . .	86
Abb. 4.31:	Verbindung 10: $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anion. . . . .	86
Abb. 4.32:	Verbindung 10: Blick entlang der kristallographischen $b$ -Achse. . .	87
Abb. 4.33:	Flüssigphasenexfoliation $\text{BiI}_3$ . . . . .	88

---

Abb. 4.34: Exfoliationsschritte BiI <sub>3</sub> . . . . .	89
Abb. 4.35: DLS-Messung BiI <sub>3</sub> . . . . .	89
Abb. 4.36: Größenaufteilung durch mehrere Zentrifugationsschritte. . . . .	89
Abb. 5.1: Zusammenfassung BiI <sub>3</sub> . . . . .	91
Abb. 5.2: Zusammenfassung: Modellsystem für BiI <sub>3</sub> -Oberflächen. . . . .	92
Abb. 5.3: Zusammenfassung weiterer Kronenetherverbindungen. . . . .	92
Abb. 5.4: [H <sub>2</sub> T(Ph)P][BiBr <sub>5</sub> ]. . . . .	93
Abb. 5.5: Kristallstrukturausschnitt von [H <sub>2</sub> T(Ph)P][BiBr <sub>5</sub> ]. . . . .	94
Abb. 5.6: Zusammenfassung weiterer Porphyrinverbindungen. . . . .	95
Abb. 6.1: Summary BiI <sub>3</sub> exfoliation. . . . .	97
Abb. 6.2: Summary model system for the BiI <sub>3</sub> surface. . . . .	98
Abb. 6.3: Summary of other crown ether compounds. . . . .	98
Abb. 6.4: [H <sub>2</sub> T(Ph)P][BiBr <sub>5</sub> ]. . . . .	99
Abb. 6.5: Excerpt of the crystal structure of compound [H <sub>2</sub> T(Ph)P][BiBr <sub>5</sub> ]. .	100
Abb. 6.6: Summary of other porphyrin compounds. . . . .	101
Abb. C.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>1</b> . . . . .	122
Abb. C.2: PXRD von Verbindung <b>1</b> . . . . .	122
Abb. C.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>2</b> . . . . .	124
Abb. C.4: PXRD von Verbindung <b>2</b> . . . . .	124
Abb. C.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>3</b> . . . . .	126
Abb. C.6: PXRD von Verbindung <b>3</b> . . . . .	126
Abb. C.7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>4</b> . . . . .	128
Abb. C.8: PXRD von Verbindung <b>4</b> . . . . .	128
Abb. C.9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>5</b> . . . . .	130
Abb. C.10: PXRD von Verbindung <b>5</b> . . . . .	130
Abb. C.11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>6</b> . . . . .	132
Abb. C.12: PXRD von Verbindung <b>6</b> . . . . .	132
Abb. C.13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>7</b> . . . . .	134
Abb. C.14: PXRD von Verbindung <b>7</b> . . . . .	134
Abb. C.15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>8</b> . . . . .	136
Abb. C.16: PXRD von Verbindung <b>8</b> . . . . .	136
Abb. C.17: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>9</b> . . . . .	138
Abb. C.18: PXRD von Verbindung <b>9</b> . . . . .	138
Abb. C.19: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>10</b> . . . . .	140
Abb. C.20: PXRD von Verbindung <b>10</b> . . . . .	140



# Tabellenverzeichnis

---

Tab. 1.1:	Antimon- und Bismuthalogenide $EX_n$ (E = Sb, Bi; X = Cl, Br, I).	2
Tab. 1.2:	Atomabstände in $BiCl_3$ .	5
Tab. 1.3:	Atomabstände in $BiBr_3$ .	6
Tab. 1.4:	Atomabstände in $BiI_3$ .	7
Tab. 1.5:	Kronenetherverbindungen.	14
Tab. 1.6:	Vergleich von Exfoliationsmethoden	28
Tab. 4.1:	Verbindungsübersicht <b>1-10</b> .	59
Tab. 4.2:	Verbindungen mit Pyridylporphyrinen ( <b>1</b> , <b>2</b> und <b>3</b> ).	60
Tab. 4.3:	Verbindungen mit substituierten Phenylporphyrinen ( <b>4</b> und <b>5</b> ).	70
Tab. 4.4:	Verbindungen mit Phenylporphyrinen ( <b>6</b> und <b>7</b> ).	76
Tab. 4.5:	Verbindungen mit Kronenethern ( <b>8</b> , <b>9</b> und <b>10</b> ).	82
Tab. C.1:	Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>1</b> .	121
Tab. C.2:	Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>2</b> .	123
Tab. C.3:	Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>3</b> .	125
Tab. C.4:	Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>4</b> .	127
Tab. C.5:	Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>5</b> .	129
Tab. C.6:	Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>6</b> .	131
Tab. C.7:	Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>7</b> .	133
Tab. C.8:	Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>8</b> .	135
Tab. C.9:	Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>9</b> .	137
Tab. C.10:	Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>10</b> .	139





# Abkürzungsverzeichnis

---

2D	zweidimensional
AFM	engl. <i>Atomic force microscopy</i> , Rasterkraftmikroskopie
ALD	engl. <i>Atomic layer deposition</i> , Atomlagenabscheidung
bpy	2,2'-bipyridin
Btea	Benzyltriethylammonium
BzV	N,N'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium
C <sub>4</sub> mIm	1-n-butyl-3-methylimidazolium
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMSO	Dimethylsulfoxid, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
E	Element
EDX	engl. <i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Et	Ethylgruppe, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
HBAP	1,10-(hexane-1,6-diyl)bis(2-aminopyridinium)
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propylgruppe, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
IR	Infrarot
Kat	Kation
LPE	engl. <i>Liquid phase exfoliation</i> , Flüssigphasenexfoliation
Me	Methylgruppe, CH <sub>3</sub>
Mes	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
MOCVD	engl. <i>Metal-organic chemical vapour deposition</i> , metallorganische chemische Gasphasenabscheidung
MV	Methylviologen
μ-RFA	Mikroröntgenfluoreszenzanalyse
m-K-n	m-Krone-n (Kronenether, wobei m = Anzahl der Ringglieder, n = Anzahl der Heteroatome)
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
PECVD	engl. <i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i> , plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
Ph	Phenylgruppe, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Phen	1,10-Phenanthrolin

PXRD	engl. <i>Powder x-ray diffraction</i> , Röntgenbeugung an Pulvern
Py	Pyridylgruppe, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
R <sub>1</sub>	organischer Rest 1
SCXRD	engl. <i>Single crystal x-ray diffraction</i> , Röntgenbeugung an Einkristallen
SEM	engl. <i>Scanning electron microscope</i> , Rasterelektronenmikroskop
T(R <sub>1</sub> )P	Tetra(R <sub>1</sub> )Porphyrin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIE	Teraiodethylen
TMDC	engl. <i>Transition metal dichalcogenide</i> , Übergangsmetall-Dichalkogenid
TMP	Tetramethylpiperazine
TOC	engl. <i>Table of contents</i> , Inhaltsverzeichnis
TTF	Tetrathiafulvalen
UV	ultraviolett
<i>vdW</i>	Van-der-Waals
Vis	visuell, sichtbar
X	Halogen
X-Ray	Röntgenstrahlen

# Einleitung 1

---

In diesem Kapitel soll zunächst ein Einblick in die Strukturchemie der Elementhalogenide des Antimons (Sb) und des Bismuts (Bi) erfolgen. Hierbei wird sich auf Verbindungen mit den Halogenen Chlor (Cl), Brom (Br) und Iod (I) konzentriert. Darauf aufbauend wird dann die Substanzklasse der Halogenidometallate der Gruppe 15 betrachtet. Bei diesen handelt es sich um Ionen welche z. B. die Zusammensetzung  $[EX_{3+n}]^{n-}$  ( $E = \text{Sb, Bi}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $n = 1-3$ ) aufweisen und bereits seit vielen Jahren bekannt sind. Es zeigen sich noch viele unerforschte Bereiche, sodass noch kein Ende bzgl. der Strukturvielfalt und der Synthesemethoden in Sicht ist. Die Verwendung unterschiedlicher organischer Kationen soll neue Struktur motive zugänglich machen.

Die Substanzklasse der organischen makrocyclischen Verbindungen (Kronenether und Porphyrine) wird im Anschluss an die Halogenidometallate betrachtet. Die Kronenether sind vor allem für ihre Koordinationsverbindungen bekannt, in welchen sie ein Metall oder Kation komplexieren.<sup>[1]</sup> Porphyrine hingegen trifft man häufig in der Natur an, so beruhen zum Beispiel Chlorophyll (Blattgrün)<sup>[2,3]</sup> und Hämoglobin (Sauerstofftransport)<sup>[4,5]</sup> auf Porphyrinstrukturen.

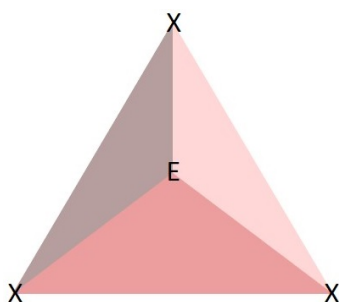
Im weiteren Verlauf werden die für diese Arbeit relevanten Materialklassen betrachtet, in welchen Elementhalogenide und Halogenidometallate der Gruppe 15 denkbare Anwendungen finden könnten, wie bei den 2D-Materialien (2D = zweidimensional) und den anorganisch-organischen Hybridmaterialien. Das Kapitel endet dann mit einem Einblick in verschiedene Exfolationsmethoden.

## 1.1 Elementhalogenide der Gruppe 15

Bei Hauptgruppenelementhalogeniden handelt es sich um eine Verbindungsklasse, bei der Hauptgruppenmetalle mit Halogenen in Verbindung gebracht werden. In dieser Arbeit werden die (Halb-)metalle der 15. Gruppe Antimon und Bismut sowie die Halogene Chlor, Brom und Iod betrachtet. Der metallische Charakter von Bismut sorgt dafür, dass es in der Natur ausschließlich in Form von Oxiden und Sulfiden auftritt, also in seiner kationischen Form. Antimon, welches als Halbme-

tall angesehen wird, kann hingegen sowohl anionisch als auch kationisch vorliegen. Um von den Elementsulfiden zu den entsprechenden Halogeniden zu gelangen, kann zum Beispiel das Röstreduktionsverfahren verwendet werden. Die Elementsulfide werden zunächst in Elementoxide und anschließend zum elementaren (Halb-)metall überführt. Das (Halb-)metall wird dann im Anschluss mit den entsprechenden Halogenen umgesetzt ( $2E + 3X_2 \rightarrow 2EX_3$ ;  $E = \text{Sb, Bi}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ). Die Umsetzung von Elementoxiden mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren führt ebenfalls zu der Bildung der Trihalogenide  $EX_3$ .

In der Gasphase liegen alle sechs Trihalogenide  $EX_3$  ( $E = \text{Sb, Bi}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) als trigonale Pyramiden vor ( $E$  an der Spitze, vgl. Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1:** Trigonale Pyramide der sechs Trihalogenide  $EX_3$  ( $E = \text{Sb, Bi}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) in der Gasphase.

In der festen Phase ist in fast allen Trihalogeniden die pyramidale Form erkennbar ( $E = \text{Sb, Bi}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ). Ausnahmen bilden hier das  $\text{BiI}_3$  sowie das  $\beta\text{-BiBr}_3$ , in diesen sind die Bismutatome oktaedrisch von sechs Halogenatomen umgeben, sodass das Bismutatome eine Koordinationszahl von sechs aufweist.<sup>[6,7,8]</sup>

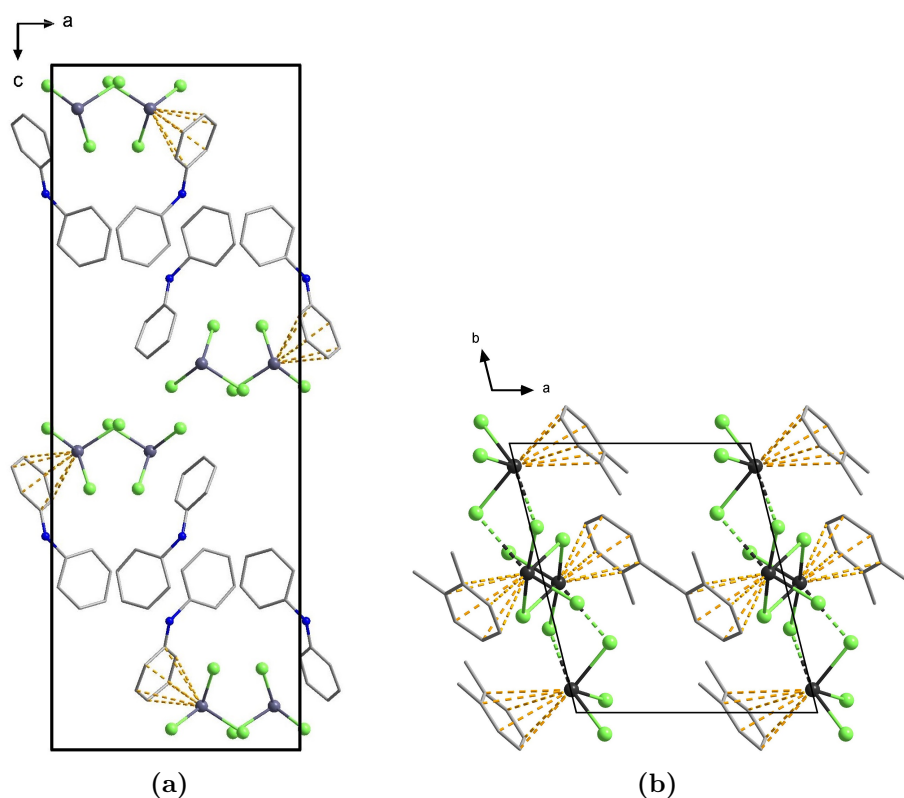
Alle weiteren Trihalogenide weisen Koordinationszahlen von  $3 + n$  auf, wobei  $n$  für die Anzahl weiter entfernter Halogenatome steht. Dies wird in Kapitel 1.1.1. genauer betrachtet. In Tabelle 1.1 sind die Halogenverbindungen des Antimons und des Bismuts aufgeführt.

**Tabelle 1.1:** Antimon- und Bismuthalogenide  $EX_n$  ( $E = \text{Sb, Bi}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ).

$EX_n$	Chloride	Bromide	Iodide
$n = 1$	$\text{BiCl}_{1,167}$ (metallisch schwarz)	$\text{BiBr}$ (metallisch schwarz)	$\text{BiI}$ (metallisch schwarz)
$n = 3$	$\text{BiCl}_3$ (farblose Kristalle) $\text{SbCl}_3$ (farblose Kristalle)	$\text{BiBr}_3$ (gelbe Kristalle) $\text{SbBr}_3$ (farblose Kristalle)	$\text{BiI}_3$ (schwarze Kristalle) $\text{SbI}_3$ (rote Kristalle)
$n = 5$	$\text{SbCl}_5$ (gelbe Flüssigkeit)	$[\text{SbBr}_4]^-$ $[\text{SbBr}_6]^+$	

Die Elementtrihalogenide besitzen zudem ein freies Elektronenpaar, welches auch Einfluss auf die Strukturgebung haben kann und so eine Symmetrieverzerrung herbeiführen kann. Wenn es zu einer Symmetrieverzerrung kommt, bezeichnet man das freie Elektronenpaar als stereochemisch aktives Elektronenpaar. Nicht immer lässt sich direkt identifizieren, ob das Elektronenpaar einen Einfluss auf die Strukturgebung hat oder ob dies durch einen Kristallpackungseffekt hervorgerufen wird. Um dies explizit zu bestimmen, ist es notwendig, weitere Untersuchungen durchzuführen, wie zum Beispiel quantenchemische Rechnungen.

Hierzu verfassten CARACELLI *et al.* im Jahr 2012 ein ausführliches Review.<sup>[9]</sup> In diesem zeigten sie eine Vielzahl an Verbindungen, in welchen ein entsprechender symmetrieverzerrender Einfluss des Elektronenpaares auftritt. Zwei Beispiele sind in Abbildung 1.2 dargestellt. In den Verbindungen  $[(C_6H_5)_2NH]SbCl_3$ <sup>[10]</sup> und  $\frac{1}{\infty}\{[(1,2-(CH_3)_2C_6H_4)BiCl_3]_2\}$ <sup>[11]</sup> lassen sich Wechselwirkungen zwischen den Antimonatomen bzw. Bismutatomen mit den substituierten Benzolringen beobachten (gelb fragmentierte Linien).



**Abbildung 1.2:** Kristallstrukturausschnitte der Verbindungen a)  $[(C_6H_5)_2NH]SbCl_3$ <sup>[10]</sup> b)  $\frac{1}{\infty}\{[(1,2-(CH_3)_2C_6H_4)BiCl_3]_2\}$ <sup>[11]</sup>, die gelb fragmentierten Linien stellen die Abstände zwischen dem Antimon- bzw. Bismutatomen und den Kohlenstoffatomen dar (Sb = blaugrau, Bi = schwarz, Cl = hellgrün, C = grau, N = blau). Die Wasserstoffatome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

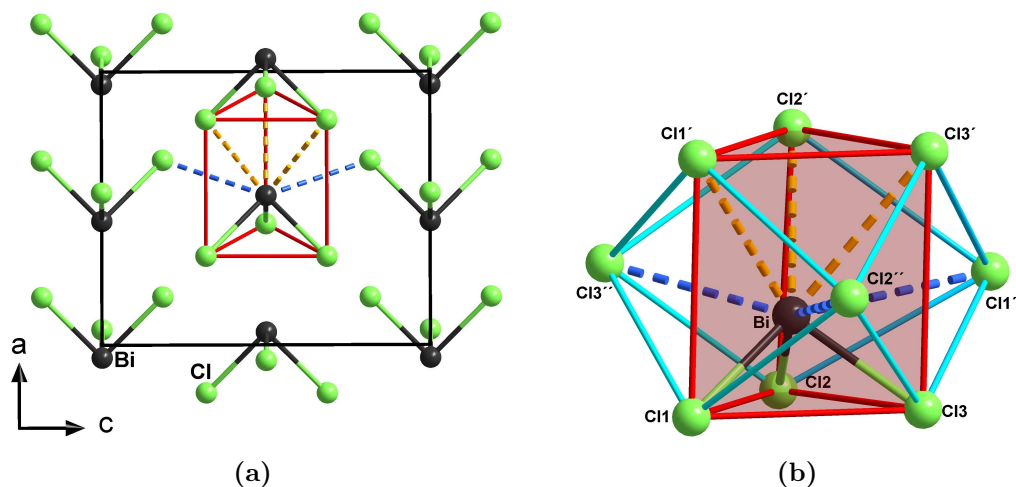
Es lässt sich erkennen, dass das jeweilige Elementhalogenid nicht zentral über dem

Aromaten angeordnet ist, sondern leicht verkippt. Im Fall des Antimonatoms kommt es zu einer Winkeländerung von  $180,0^\circ$  zu  $187,1^\circ$  und beim Bismutatome zu einer Winkeländerung von  $180,0^\circ$  zu  $185,8^\circ$ .<sup>[9,10,11]</sup> Diese Winkeländerungen sprechen jeweils für delokalisierte  $E(\text{lonpair}) \cdots \pi(\text{Aren})$  Wechselwirkungen.<sup>[12]</sup>

### 1.1.1 Trihalogenide des Bismuts und des Antimons

In diesem Kapitel werden die Trihalogenide in ihrer Kristallstruktur etwas genauer beleuchtet. Hierbei wird wie bereits im vorhergegangenen Kapitel die Einschränkung auf die für die Arbeit relevanten Trihalogenide  $EX_3$  ( $E = \text{Sb, Bi}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) vorgenommen.

Die Chloride ( $E\text{Cl}_3$ ,  $E = \text{Sb, Bi}$ ) kristallisieren beide in einer verzerrten Uran(III)-chlorid Struktur, welche als Koordinationspolyeder ein dreifach überkapptes trigonales Prisma zeigt. Hierbei ist eine Kappe etwas weiter entfernt ( $\text{Cl1}''$ ), sodass von einer Koordinationszahl um das Bismutatome von acht plus eins gesprochen werden kann. In Abbildung 1.3 sieht man zwei Ausschnitte aus der Kristallstruktur von  $\text{BiCl}_3$  (1.3a: Elementarzelle, 1.3b: Koordinationspolyeder).



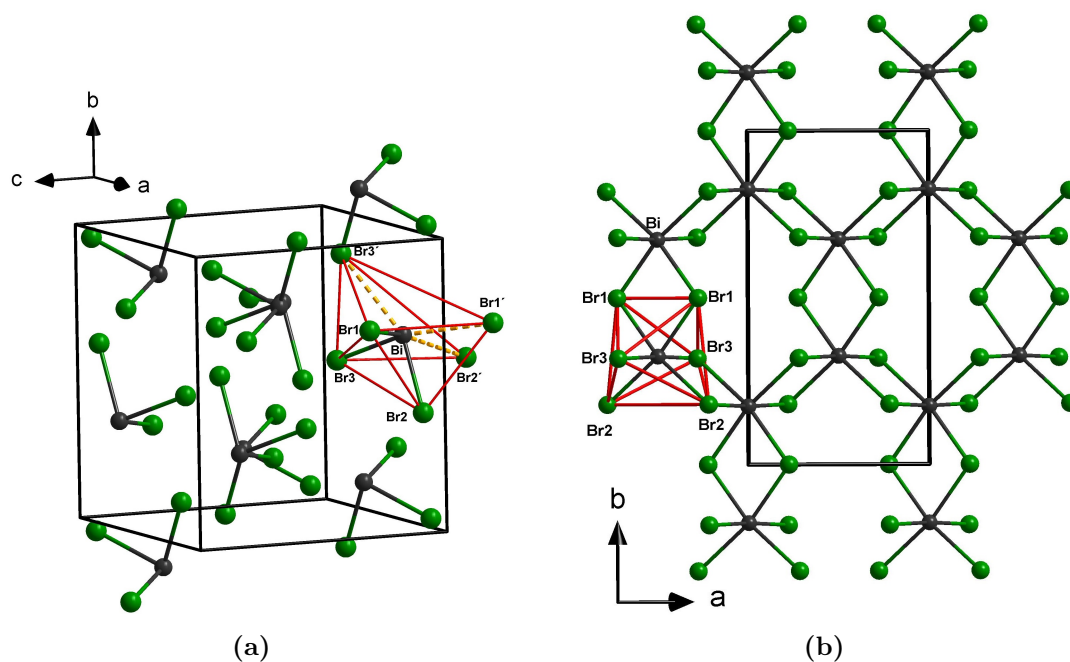
**Abbildung 1.3:**  $\text{BiCl}_3$  ( $\text{Bi}$  = schwarz,  $\text{Cl}$  = hellgrün): Ausschnitt aus der Kristallstruktur a) mit Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse, b) dreifach überkapptes trigonales Prisma. In rot das trigonale Prisma, hellblau die drei Überkappungen, die gelb und blau fragmentierten Linien stellen die Bindungen zu weiter entfernten Chloridionen dar.<sup>[13]</sup>

In Tabelle 1.2 sind die auftretenden Bismut-Chlor-Atomabstände aufgeführt. Die drei Chloratome mit der kürzesten Bindung zum Bismutatome ( $\text{Bi}$  zu  $\text{Cl1}$ ,  $\text{Cl2}$  und  $\text{Cl3}$ ) ergeben gemeinsam mit dem Bismutatome die trigonale Pyramide. Die weiteren Chloratome ordnen sich dann zu dem dreifach überkappten trigonalen Prisma an. Der größte Bismut-Chlor-Atomabstand tritt zu  $\text{Cl1}''$  auf, welches eine der Überkappungen bildet.

**Tabelle 1.2:** Atomabstände in  $\text{BiCl}_3$ .

Atom 1	Atom 2	Abstand in Å
Bi	Cl1	2,47
Bi	Cl2	2,51
Bi	Cl3	2,52
Bi	Cl1'	3,22
Bi	Cl2'	3,45
Bi	Cl3'	3,40
Bi	Cl1''	4,03
Bi	Cl2''	3,22
Bi	Cl3''	3,26

Festes Bismutbromid ( $\text{BiBr}_3$ ) kommt in zwei Modifikationen vor, wobei die Übergangstemperatur bei rund  $160^\circ\text{C}$  liegt. Beim  $\alpha\text{-BiBr}_3$  handelt es sich um die Nieder-temperaturform. Das Bismutatome ist verzerrt oktaedrisch von sechs Bromatomen umgeben, wobei drei kurze und drei lange Bismut-Brom-Bindungen auftreten (vgl. Abbildung 1.4a). Es wird eine Koordinationszahl des Bismutatoms von drei plus drei erreicht. Im  $\beta\text{-BiBr}_3$  ist das Bismutatome nahezu perfekt oktaedrisch von sechs Bromatomen umgeben (vgl. Abbildung 1.4b). Man spricht hierbei dann von der Koordinationszahl am Bismutatome von sechs.



**Abbildung 1.4:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von  $\text{BiBr}_3$  (Bi = schwarz, Br = grün)  
a)  $\alpha\text{-BiBr}_3$ , b)  $\beta\text{-BiBr}_3$ . In rot die Oktaederumgebung um das Bismutatome und als gelb fragmentierten Linien Bindungen zu den weiter entfernten Bromidionen. [7]

In Tabelle 1.3 sind die Bismut-Brom-Atomabstände der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Form aufgeführt. Es fällt direkt auf, dass in der  $\alpha$ -Form die Bismut-Brom-Atomabstände über einen viel größeren Bereich variieren. So liegt der kleinste Atomabstand bei 2,64 Å (Bi-Br3) und der größte Atomabstand bei 3,40 Å (Bi-Br3'). Man kann erkennen, dass das Bismutatatom mit den drei Bromatomen Br1, Br2 und Br3 die trigonale Pyramide aufbaut. Mit den drei weiter entfernten Bromatomen Br1', Br2' und Br3' ergibt sich dann die verzerrt oktaedrische Umgebung um das Bismutatatom. Im  $\beta$ -BiBr<sub>3</sub> treten nur noch drei leicht unterschiedliche Bismut-Brom-Atomabstände von 2,79 Å bis 2,84 Å auf, wodurch sich die trigonale Pyramide nicht mehr ableiten lässt, sondern nur noch die oktaedrische Umgebung um das Bismutatatom erkennbar ist.

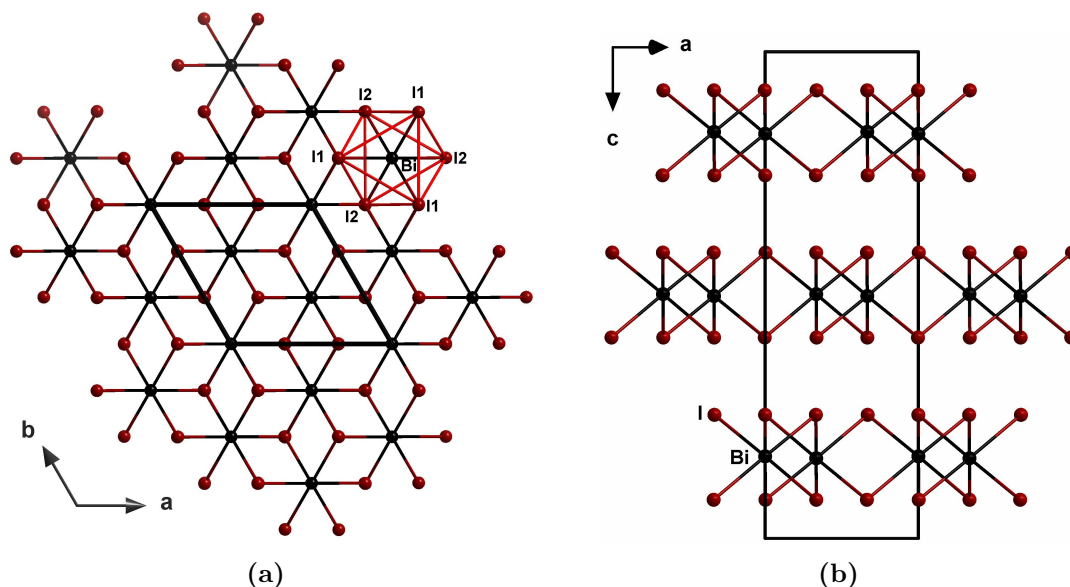
**Tabelle 1.3:** Atomabstände in BiBr<sub>3</sub>.

$\alpha - \text{BiBr}_3$			$\beta - \text{BiBr}_3$		
Atom 1	Atom 2	Abstand in Å	Atom 1	Atom 2	Abstand in Å
Bi	Br1	2,66	Bi	Br1	2,79
Bi	Br2	2,69	Bi	Br2	2,84
Bi	Br3	2,64	Bi	Br3	2,80
Bi	Br1'	3,25			
Bi	Br2'	3,31			
Bi	Br3'	3,40			

Beim festen Antimonbromid (SbBr<sub>3</sub>) treten ebenso zwei Modifikationen auf. Die  $\alpha$ -Form kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Raumgruppen-Nr. 19) während die  $\beta$ -Form in Raumgruppe  $Pbnm$  (Raumgruppen-Nr. 62) kristallisiert. Bei beiden handelt es sich um orthorhombische Raumgruppen. Bei der  $\beta$ -Form handelt es sich um die stabilere Modifikation, welche bei Raumtemperatur auftritt. In beiden Modifikationen lassen sich die trigonalen SbBr<sub>3</sub>-Pyramiden erkennen.<sup>[14,15]</sup>

Die Struktur des festen Bismuttriiodides (BiI<sub>3</sub>) lässt keine diskreten pyramidalen Moleküle mehr erkennen. Stattdessen beobachtet man eine nahezu perfekte oktaedrische Anordnung der Iodatome um das Bismutatatom. Festes Antimontriiodid (SbI<sub>3</sub>) zeigt ebenfalls diese Struktur. In Abbildung 1.5 sind zwei Ausschnitte aus der Kristallstruktur von BiI<sub>3</sub> gezeigt. In Abbildung 1.5a) ist der Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse zu sehen. In dieser Ansicht ist die auftretende oktaedrische Umgebung um ein Bismutatatom in rot hervorgehoben. In Abbildung 1.5b) ist der Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse gezeigt, wodurch die in BiI<sub>3</sub> auftretende Schichtstruktur verdeutlicht wird.





**Abbildung 1.5:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{BiI}_3$  (Bi = schwarz, I = dunkelrot), a) Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse in rot ist die oktaedrische Umgebung um ein Bismutatom hervorgehoben b) Ansicht entlang der kristallographischen  $b$ -Achse, sodass ein Blick in die Schichtstruktur ermöglicht wird.<sup>[8]</sup>

Die auftretenden Bismut-Iod-Atomabstände, wie sie in Abbildung 1.5a) zu erkennen sind, sind in Tabelle 1.4 aufgeführt. Auch hier lässt sich nur eine sehr geringe Varianz der Bindungslängen erkennen, woraus sich die pyramidale Struktur nicht mehr ableiten lässt.

**Tabelle 1.4:** Atomabstände in  $\text{BiI}_3$ .

Atom 1	Atom 2	Abstand in Å
Bi	I1	3,05
Bi	I2	3,13

Die Kristalle lassen bereits durch ihren Habitus diese Schichtstruktur erkennen. Es handelt sich bei  $\text{BiI}_3$ -Kristallen um dunkelgraue bis schwarze, glänzende Blättchen, welche in Sechseckform kristallisieren. Das Material ist relativ weich und spaltet sich schnell entlang der kristallographischen  $ab$ -Ebene. Bei  $\text{BiI}_3$  handelt es sich um einen Halbleiter, welcher eine direkte Bandlücke von 2,2 eV und eine indirekte Bandlücke von 1,7 eV aufweist.<sup>[16]</sup>

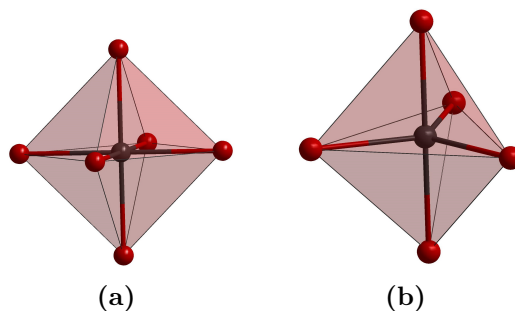
## 1.2 Halogenidometallate der Gruppe 15

In den folgenden Unterkapiteln werden die auftretenden Struktur motive in Halogenidobismutaten und in Halogenidoantimonaten genauer betrachtet. Bei den Ele-

menthalogeniden  $\text{EX}_3$  ( $\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) handelt es sich um Lewissäuren. Sie sind somit in der Lage, weitere Halogenidionen zu binden und die entsprechenden Halogenidometallate zu bilden. Da sie dabei eine Vielzahl an Strukturmotiven zeigen, wird auf diese in den folgenden Unterkapiteln genauer eingegangen. Zunächst werden die Halogenidobismutat-Anionen betrachtet und im Anschluss daran die Halogenidoantimonat-Anionen.

### 1.2.1 Halogenidobismutat-Anionen

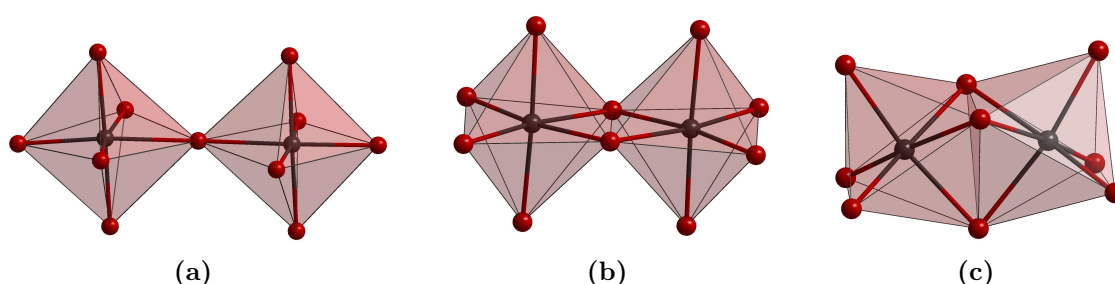
Durch die Umsetzung von Bismuthalogeniden mit weiteren Halogenidionen ( $\text{HX}$  oder  $\text{KatX}$ ,  $\text{Kat} = \text{Kation}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bilden sich die sogenannten Halogenidobismutat-Anionen. Dieses Unterkapitel ist so aufgebaut, dass zunächst die einkernigen Anionen betrachtet werden und anschließend die Anionenstrukturen der mehrkernigen Anionen beginnend mit den zweikernigen Anionen. Bei den einkernigen Anionenstrukturen handelt es sich um das  $[\text{BiX}_4]^-$ -Anion, das  $[\text{BiX}_5]^{2-}$ -Anion und das  $[\text{BiX}_6]^{3-}$ -Anion. Wobei es sich beim  $\{\text{BiX}_6\}$ -Oktaeder um das bekannteste und meist auftretende Strukturmotiv der Halogenidobismutat-Anionen handelt.<sup>[17]</sup> Ein Beispiel hierfür ist das  $[\text{BiI}_6]^{3-}$ -Anion, welches in Verbindung  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{BiI}_6]$ <sup>[18]</sup> auftritt. Bis heute ist ein isoliertes  $[\text{BiX}_4]^-$ -Anion noch nicht beobachtet worden und das  $[\text{BiX}_5]^{2-}$ -Anion lediglich in  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_2[\text{BiI}_5]$  ( $\text{Me} = \text{Methylgruppe}, \text{CH}_3$ ), hier liegt das  $[\text{BiI}_5]^{2-}$ -Anion als trigonale Bipyramide vor.<sup>[19]</sup> In anderen Verbindungen mit scheinbaren  $\{\text{BiX}_4\}$ - und  $\{\text{BiX}_5\}$ -Einheiten handelt es sich um mehrkernige und/oder polymer verknüpfte  $\{\text{BiX}_6\}$ -Baueinheiten, auf welche weiter unten genauer eingegangen wird. In Abbildung 1.6 sind die einkernigen Halogenidobismutat-Anionen aus den Verbindungen  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{BiI}_6]$ <sup>[18]</sup> und  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_2[\text{BiI}_5]$ <sup>[19]</sup> gezeigt.



**Abbildung 1.6:** Einkernige Halogenidobismutat-Anionen in Polyederdarstellung in den Verbindungen a)  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{BiI}_6]$ <sup>[18]</sup> und b)  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_2[\text{BiI}_5]$ <sup>[19]</sup> ( $\text{Bi} = \text{schwarz}$ ,  $\text{I} = \text{dunkelrot}$ ).

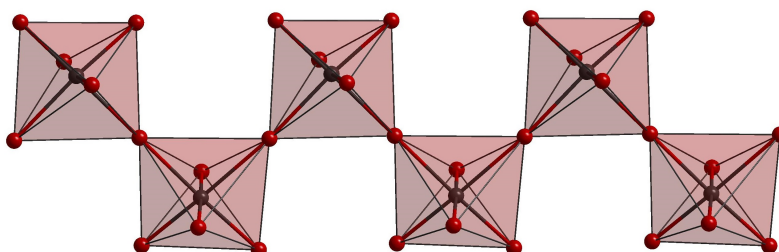
Durch die Zugabe von verschiedenen Anteilen an  $\text{BiX}_3$  zu den Anionen  $[\text{BiX}_4]^-$ ,  $[\text{BiX}_5]^{2-}$ ,  $[\text{BiX}_6]^{3-}$  vergrößert sich die Zahl der möglichen Struktur motive.<sup>[6,20]</sup>

Es können eine Vielzahl an verschiedenen Verbindungen, welche Halogenidobismutat-Anionen enthalten, dargestellt werden, die sowohl als zweikernige Anionen oder auch als mehrkernige (größer zwei) Anionen vorliegen können. Die  $\{\text{BiX}_6\}$ -Oktaeder können ecken-, kanten- oder flächenverknüpft vorliegen. Für zweikernige Halogenidobismutat-Anionen sind in Abbildung 1.7 die verschiedenen Verknüpfungsmotive der Anionen in Polyederdarstellung gezeigt. In der Verbindung  $[\text{HBAP}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_{11}]\text{I}^{[21]}$  ( $\text{HBAP} = 1,10\text{-(hexane-1,6-diyl)bis(2-aminopyridinium)}$ ) liegen die  $\{\text{BiI}_6\}$ -Oktaeder eckenverknüpft, in der Verbindung  $[\text{BzV}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{[22]}$  ( $\text{BzV} = \text{N,N'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium}$ ) kantenverknüpft und in der Verbindung  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2][\text{Bi}_2\text{I}_9]^{[23]}$  flächenverknüpft vor.



**Abbildung 1.7:** Verknüpfungsmotive zweikerniger Halogenidobismutat-Anionen in Polyederdarstellung (Bi = schwarz, I = dunkelrot): a) Eckenverknüpfung im  $[\text{Bi}_2\text{I}_{11}]^{5-}$ -Anion in Verbindung  $[\text{HBAP}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_{11}]\text{I}^{[21]}$  b) Kantenverknüpfung im  $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ -Anion in Verbindung  $[\text{BzV}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{[22]}$  c) Flächenverknüpfung im  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ -Anion in Verbindung  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2][\text{Bi}_2\text{I}_9]^{[23]}$ .

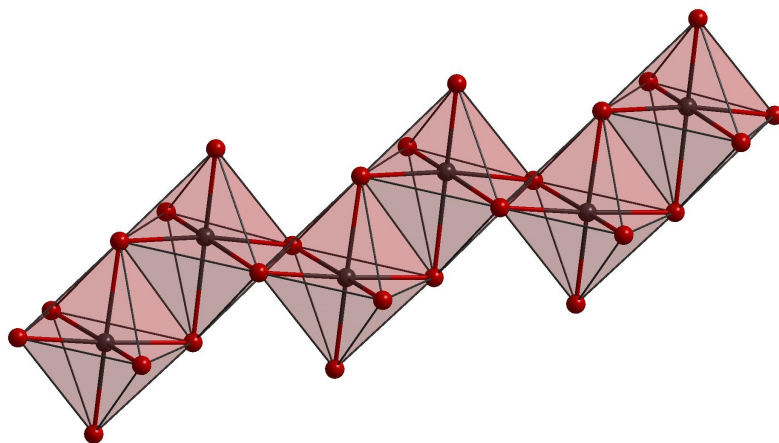
Neben den zweikernigen Halogenidobismutat-Anionen ist es möglich noch größere Struktur motive durch weitere Verknüpfungen zu erhalten, in denen dann die Anzahl der Kerne (Bismut) entsprechend mitwächst. Ein solches Strukturmotiv stellt das polymere  ${}^1_\infty[\text{BiX}_5]^{2-}$ -Anion dar, welches aus einer Kette von eckenverknüpften  $\{\text{BiX}_6\}$ -Oktaedern besteht. In Abbildung 1.8 ist das  ${}^1_\infty[\text{BiI}_5]^{2-}$ -Anion aus Verbindung  $[\text{TMP}][\text{BiI}_5]$  ( $\text{TMP} = \text{Tetramethylpiperazine}$ )<sup>[24]</sup>, welches eine solche Kette ausbildet, gezeigt.



**Abbildung 1.8:** Strukturmotiv des polymeren  ${}^1_\infty[\text{BiI}_5]^{2-}$ -Anions in Verbindung  $[\text{TMP}][\text{BiI}_5]$  in Polyederdarstellung (Bi = schwarz, I = dunkelrot).<sup>[24]</sup>

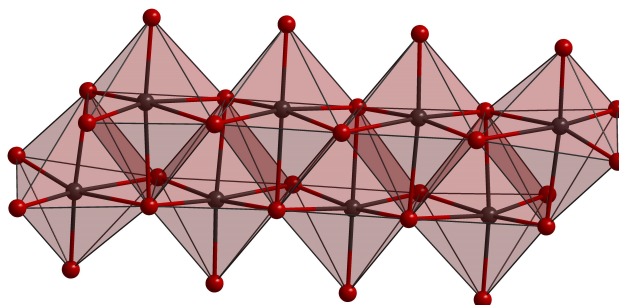
Ein isoliertes  $[\text{BiX}_4]^-$ -Anion wurde bisher noch nicht beobachtet, es findet sich

jedoch in einigen Fällen das polymere  ${}^1_{\infty}[\text{BiX}_4]^-$ -Anion wie z.B. in der Verbindung  $[\text{TTF}][\text{BiI}_4]$ <sup>[25]</sup> ( $\text{TTF} = \text{Tetrathiafulvalen}$ ). Das Anion besteht aus  $\{\text{Bi}_2\text{I}_{10}\}$ -Einheiten, welche über weitere Kantenverknüpfungen lange Ketten ausbilden. Dieses Strukturmotiv tritt weitaus seltener auf als die vorher beschriebene  ${}^1_{\infty}[\text{BiX}_5]^{2-}$ -Anionenkette. In Abbildung 1.9 ist das Strukturmotiv des polymeren  ${}^1_{\infty}[\text{BiI}_4]^-$ -Anions in  $[\text{TTF}][\text{BiI}_4]$  gezeigt.<sup>[25]</sup>



**Abbildung 1.9:** Strukturmotiv des polymeren  ${}^1_{\infty}[\text{BiI}_4]^-$ -Anions in  $[\text{TTF}][\text{BiI}_4]$  in Polyederdarstellung (Bi = schwarz, I = dunkelrot).<sup>[25]</sup>

Bei dem in Verbindung  $[(\text{Dibenzo18-K-6})\text{Na}(\text{MeCN})_2]_4[\text{Bi}_8\text{I}_{28}] \cdot 6\text{MeCN}$  auftretenden  $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ -Anion, welches 2015 ausführlich von HEINE beschrieben wurde, handelt es sich um ein achtkerniges Anion. Das Anionenstrukturmotiv besteht aus zwei zueinander versetzten  $\{\text{Bi}_4\text{I}_{18}\}$ -Strängen aus je vier kantenverknüpften  $\{\text{BiX}_6\}$ -Oktaedern. Diese  $\{\text{Bi}_4\text{I}_{18}\}$ -Stränge sind untereinander nochmals so verknüpft, dass sich das in Abbildung 1.10 gezeigte  $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ -Anion bildet.<sup>[26]</sup>

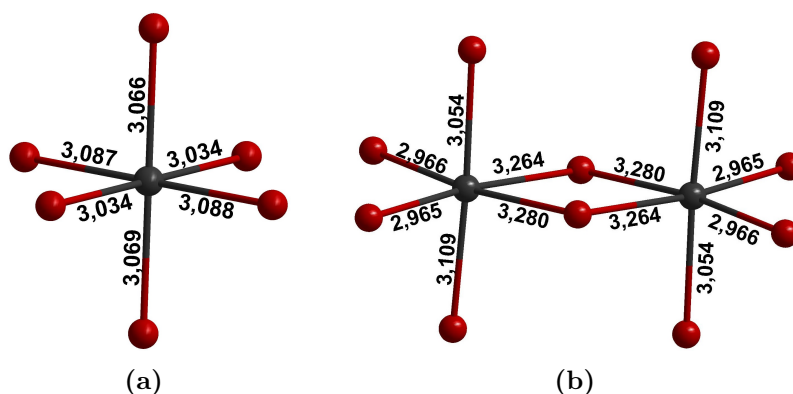


**Abbildung 1.10:** Strukturmotiv des  $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ -Anions in Verbindung  $[(\text{Dibenzo18-K-6})\text{Na}(\text{MeCN})_2]_4[\text{Bi}_8\text{I}_{28}] \cdot 6\text{MeCN}$  (Bi = schwarz, I = dunkelrot).<sup>[26]</sup>

All diese Struktur motive der Anionen lassen in ihren Bindungslängen einen sogenannten *trans*-Einfluss beobachten. Die Atomabstände zwischen dem Bismutatatom und den entsprechenden Halogenatomen weisen eine hohe Varianz auf. Es zeigt sich,

dass das Halogenatom in *trans*-Stellung zu dem größten Atomabstand einen weitaus kleineren Bismut-Halogen-Atomabstand aufweist.<sup>[27]</sup>

Bei verbrückten  $\{\text{BiX}_6\}$ -Oktaedern lässt sich zudem noch ein weiterer Effekt beobachten. Es kommt durch die Erhöhung der Koordinationszahl am Liganden zu einer Vergrößerung des Metall-Liganden-Atomabstandes. Das bedeutet, dass die Atomabstände zwischen dem Bismutatome und den verbrückenden Halogenatomen größer sind als die zu den terminalen Halogenatomen.<sup>[27]</sup> In Abbildung 1.11 ist der *trans*-Einfluss sowie die Veränderung der Metall-Liganden-Atomabstände (durch Erhöhung der Koordinationszahl) dargestellt. Die Bindungslängen sind zu den entsprechenden Atomabständen geschrieben, es handelt sich um Angaben in Å.



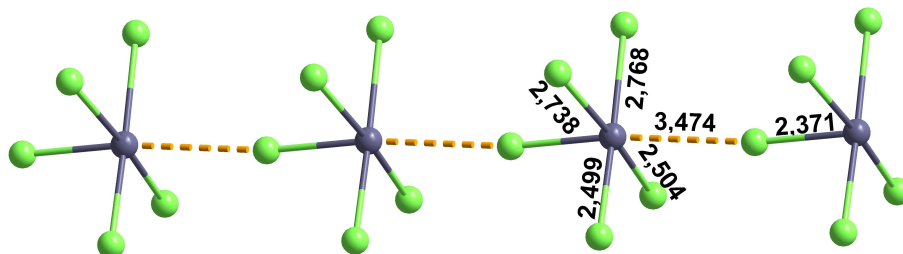
**Abbildung 1.11:** *Trans*-Einfluss in Iodidobismutataten mit Bindungslängenangabe in Å: a)  $[\text{BiI}_6]^{3-}$ -Anion in Verbindung  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{BiI}_6]$ <sup>[18]</sup> b)  $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ -Anion in Verbindung  $[\text{BzV}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ <sup>[22]</sup> (Bi = schwarz, I = dunkelrot).

### 1.2.2 Halogenidoantimonat-Anionen

Ebenso wie die Bismuthalogenide sind die Antimonhalogenide in der Lage, weitere Halogene zu binden und so Halogenidoantimonat-Anionen  $[\text{SbX}_{3+n}]^{n-}$  ( $n = 1-3$ ; X = Cl, Br, I) zu bilden. Das prominenteste Strukturmotiv stellt auch hier das  $[\text{SbX}_6]^{3-}$ -Anion dar. Das  $[\text{SbX}_4]^-$ -Anion lässt sich bisher nur in einer Struktur diskret beobachten. In allen weiteren Verbindungen tritt es nur in Form von mehrkernigen oder polymeren Anionen auf. Das  $[\text{SbX}_5]^{2-}$ -Anion, welches eine quadratisch pyramidale Struktur aufweist, tritt sehr selten auf und in den meisten Fällen handelt es sich um eine polymere  ${}^\infty[\text{SbX}_5]^{2-}$ -Anionenkette, welche aus eckenverknüpften  $\{\text{SbX}_6\}$ -Oktaedern aufgebaut ist.

Über ein isoliertes  $[\text{SbCl}_4]^-$ -Anion berichteten LESIKAR und RICHARDS im Jahr 2006. In der Verbindung  $[\{\text{NH}(\text{Mes})\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\}_2[\text{SbCl}_4]\text{I}$  (Mes = 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) lässt sich dieses beobachten. Die Chloratome ordnen sich tetraedrisch um das Antimonatom an.<sup>[28]</sup>

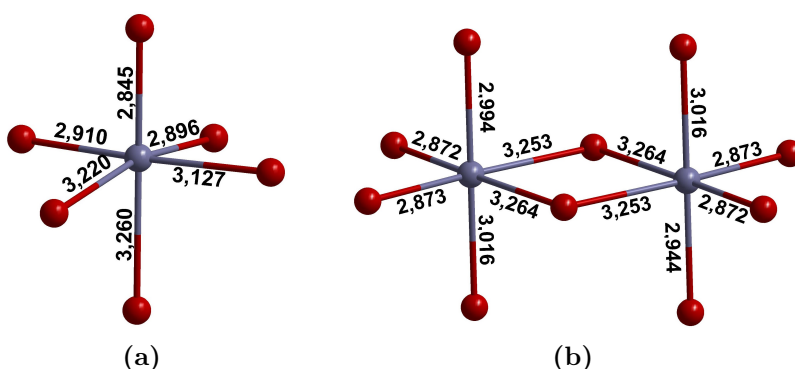
ZALESKI und Mitarbeiter veröffentlichten 1999 die Verbindung  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_2[\text{SbCl}_5]$  und beschrieben dort eine quadratische Pyramide.<sup>[29]</sup> Bei genauerer Betrachtung des Anions fällt jedoch auf, dass das nächstgelegene Anion so liegt, dass sich eine Kette ergeben würde.<sup>[30]</sup> In Abbildung 1.12 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur gezeigt, in welcher das Anionenstrukturmotiv dargestellt ist.



**Abbildung 1.12:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_2[\text{SbCl}_5]$ : Ansicht des  $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ -Anions (Sb = graublau, Cl = grün).<sup>[30]</sup>

Die Strukturvielfalt ist bei den Halogenidoantimonat-Anionen ebenso wie bei den Halogenidobismutat-Anionen sehr groß. Es lassen sich ebenfalls, wie bei den Halogenidobismutat-Anionen erläutert, einkernige bis polymere Struktur motive beobachten, welche meistens auf verschiedenen Verknüpfungen von  $\{\text{SbX}_6\}$ -Oktaedern ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) aufbauen. Die Bindungslängen in Halogenidoantimonaten sind im Vergleich zu den Halogenidobismutaten etwas kürzer.

In Abbildung 1.13 sind die Anionen aus den Verbindungen  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]_3[\text{SbI}_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[31]</sup> und  $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NH}]_4[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]$ <sup>[32]</sup> dargestellt. Im Vergleich mit Abbildung 1.11 aus dem vorherigen Unterkapitel lässt sich feststellen, dass die Antimon-Iod-Atomabstände über einen größeren Bereich variieren als die Bismut-Iod-Atomabstände.



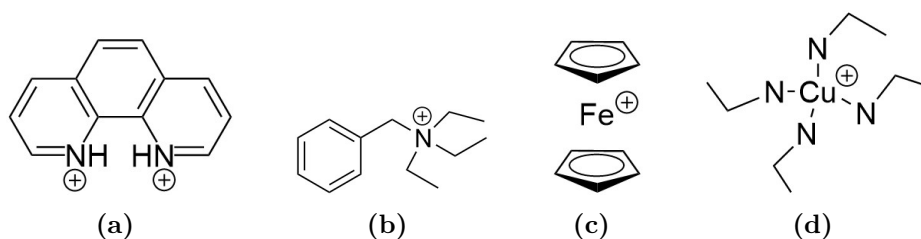
**Abbildung 1.13:** Bindungslängen in Iodidoantimonaten in Å: a)  $[\text{SbI}_6]^{3-}$ -Anion in Verbindung  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]_3[\text{SbI}_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[31]</sup> b)  $[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ -Anion in Verbindung  $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NH}]_4[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]$ <sup>[32]</sup> (Sb = blaugrau, I = dunkelrot).

Durch verschiedene Verknüpfungen kann eine Verbindung gleicher chemischer Zusammensetzung mehrere Struktur motive aufweisen. Ein Beispiel dafür stellt das

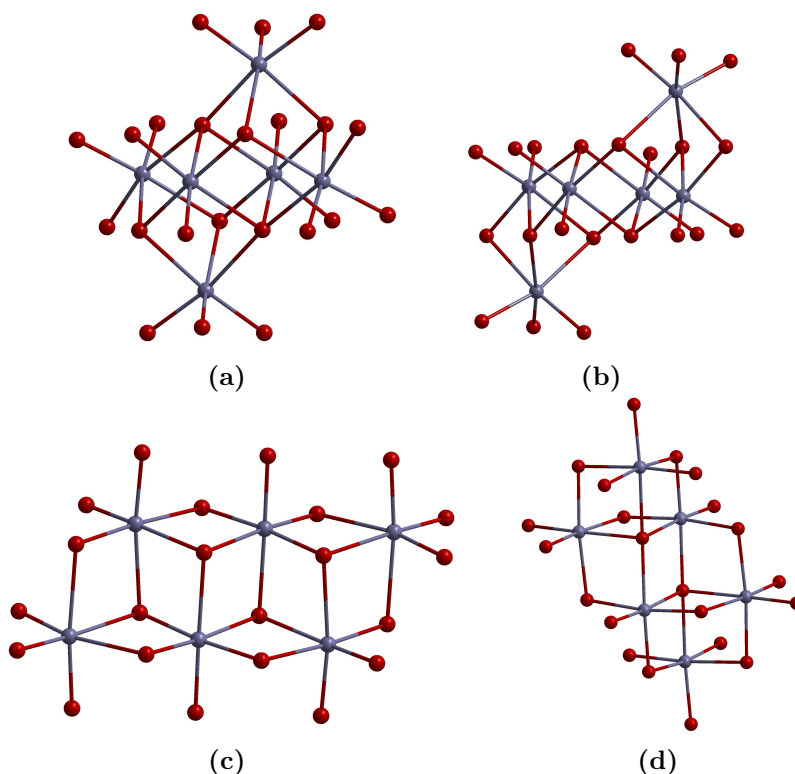


$[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ -Anion dar, welches durch Verwendung unterschiedlicher Kationen in verschiedenen Anionenstrukturmotiven aufzufinden ist.<sup>[33,34,35,36]</sup>

Diese unterschiedlichen Anionenstrukturmotive, welche alle die gleiche chemische Zusammensetzung im Anion aufweisen, zeige ich hier anhand der vier Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]_2[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]$  (Phen = 1,10-Phenanthrolin)<sup>[33]</sup>,  $[\text{Btea}]_4[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]$  (Btea = Benzyltriethylammonium)<sup>[34]</sup>,  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_4[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]$ <sup>[35]</sup> und  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]_4[\text{Sb}_6\text{I}_{22}] \cdot 2\text{MeCN}$ <sup>[36]</sup>. In Abbildung 1.14 sind die Kationen als Valenzstrichformel dargestellt. In Abbildung 1.15 sind vier unterschiedliche Anionenstrukturmotive des  $[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ -Anions zu sehen.



**Abbildung 1.14:** Valenzstrichformeln von a) Phen, b) Btea, c)  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$  und d)  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]$ .



**Abbildung 1.15:**  $[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ -Anion in verschiedenen Strukturmotiven (Sb = blaugrau, I = dunkelrot) in den Verbindungen a)  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]_2[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]$ <sup>[33]</sup>, b)  $[\text{Btea}]_4[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]$ <sup>[34]</sup>, c)  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_4[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]$ <sup>[35]</sup> und d)  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]_4[\text{Sb}_6\text{I}_{22}] \cdot 2\text{MeCN}$ <sup>[36]</sup>.

## 1.3 Organische makrocyclische Verbindungen

Die verwendeten Kationen haben häufig einen großen Einfluss darauf, welche Struktur das Halogenidometallat einnimmt. Durch die Verwendung von großen organischen Kationen soll dieser Templateffekt weiter untersucht werden.

Unter makrocyclischen Verbindungen versteht man Verbindungen, welche einen großen (*griech. makros* = groß, weit, lang) Ring darstellen. Dieser Ring ist aufgebaut aus Atomen, welche sowohl über Einfachbindungen als auch über Mehrfachbindungen verknüpft sein können. Diese großen ringförmigen Moleküle zeigen im Gegensatz zu ihren kleineren Verwandten fast keine Ringspannung und können sich so im Rahmen ihrer Bindungsarten verdrehen.

Kronenether sind vor allem durch ihre komplexbildenden Eigenschaften bekannt geworden. So erhielten C. J. PEDERSEN, J.-M. LEHN und D. J. CRAM 1987 den Nobelpreis für Chemie für die Entwicklung und Verwendung von cyclischen Polyethern. [37,38]

Die Substanzklasse der Porphyrine baut auf dem Grundgerüst des Porphins auf, bei welchem es sich um ein cyclisch angeordnetes Tetrapyrrol handelt. Dieses stellt ein vollständig konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem dar, wodurch ihre Flexibilität zwar etwas geringer ist, sie jedoch über erforschungswerte physikochemische Eigenschaften verfügen. [39,40]

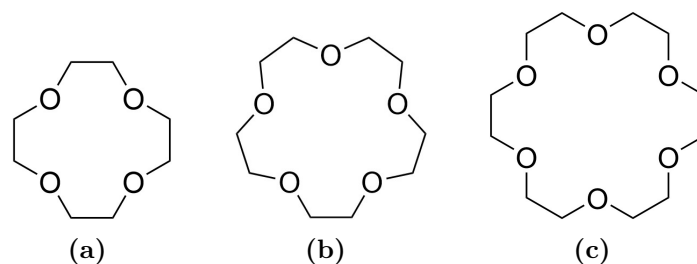
### 1.3.1 Kronenether

Unter Kronenethern versteht man cyclische Ether, welche aus mehreren Ethylenoxyeinheiten ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) aufgebaut sind. Somit ist es Kronenethern möglich, eine hohe Flexibilität zu zeigen und so zum Beispiel verschiedene Kationen (vor allem Metallkationen aber auch Ammoniumionen) zu chelatisieren. [41,42] Abhängig von der Ringgröße (Innendurchmesser) werden so unterschiedlich stabile Komplexe gebildet. Die Substanzklasse wird als Krone bezeichnet, Gesamtgröße (Anzahl Ringatome) wird vorangestellt und die Zahl der enthaltenen Ether-Sauerstoffatome angehängt. Die bekanntesten Vertreter sind Tabelle 1.5 zu entnehmen und in Abbildung 1.16 als Valenzstrichformel dargestellt. [43]

**Tabelle 1.5:** Übersicht über einige bekannte Vertreter der Kronenetherverbindungen. [41]

Bezeichnung	Anzahl Ringatome	Anzahl -O-	Aggregat- zustand	Komplexbildung bevorzugt mit
12-Krone-4	12	4	flüssig	Lithium-Ionen
15-Krone-5	15	5	flüssig	Natrium-Ionen
18-Krone-6	18	6	fest	Kalium-Ionen



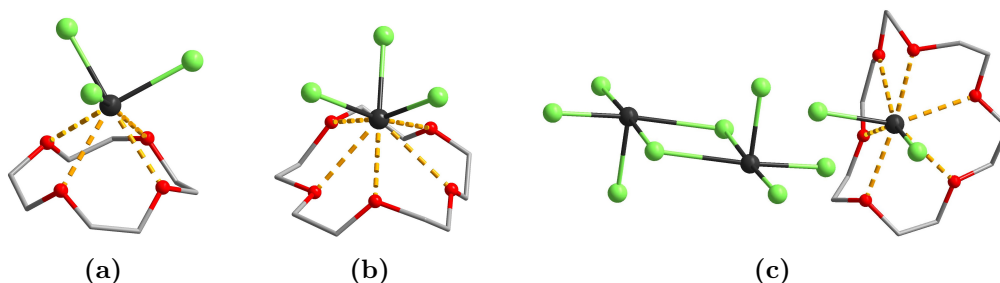


**Abbildung 1.16:** Kronenether: a) 12-Krone-4, b) 15-Krone-5, c) 18-Krone-6.

Die enthaltenen Ether-Sauerstoffatome sind durch ihre freien Elektronenpaare in der Lage, Kationen zu komplexieren. Aufgrund der zyklischen Anordnung ist diese Eigenschaft besonders stark ausgeprägt. Hierbei spielt die Ringgröße insoweit eine Rolle, dass durch die unterschiedliche Größe auch unterschiedlich große Kationen komplexiert werden. Sie sind in der Lage, hydrophile ionische Verbindungen in organische Phasen zu überführen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sie selbst sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln löslich sind.<sup>[41]</sup>

### Kronenether und Halogenidometallate

In der Literatur finden sich einige Beispiele für Addukte von Kronenetherverbindungen mit den Trihalogeniden des Bismuts und des Antimons. HOUGH *et al.* zeigten 1987 die Verbindung  $(15\text{-K-5})\text{SbCl}_3$ .<sup>[44]</sup> Zwei Jahre später berichten ALCOCK *et al.* von der Verbindung  $(12\text{-K-4})\text{BiCl}_3$ .<sup>[45]</sup> YE *et al.* untersuchten die Verbindungen  $(15\text{-K-5})\text{BiCl}_3$  und  $(15\text{-K-5})\text{SbCl}_3$  hinsichtlich ihrer Stabilität und ihrer Phasenübergänge.<sup>[46]</sup> In Abbildung 1.17 sind die Verbindungen  $(12\text{-K-4})\text{BiCl}_3$ <sup>[45]</sup> in a),  $(15\text{-K-5})\text{BiCl}_3$ <sup>[46]</sup> in b) und  $[18\text{-K-6}\cdot\text{BiCl}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ <sup>[45]</sup> in c) dargestellt. Es zeigt sich, dass sich im Falle der zwei kleineren Kronenether (12-K-4 und 15-K-5) die Verbindungen aus zwei ungeladenen Bausteinen zusammensetzen. Die Verwendung von 18-K-6 führt dagegen zur Bildung einer Verbindung, welche sich aus zwei  $[18\text{-K-6}\cdot\text{BiCl}_2]^+$ -Kationen und einem  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion aufgebaut ist.

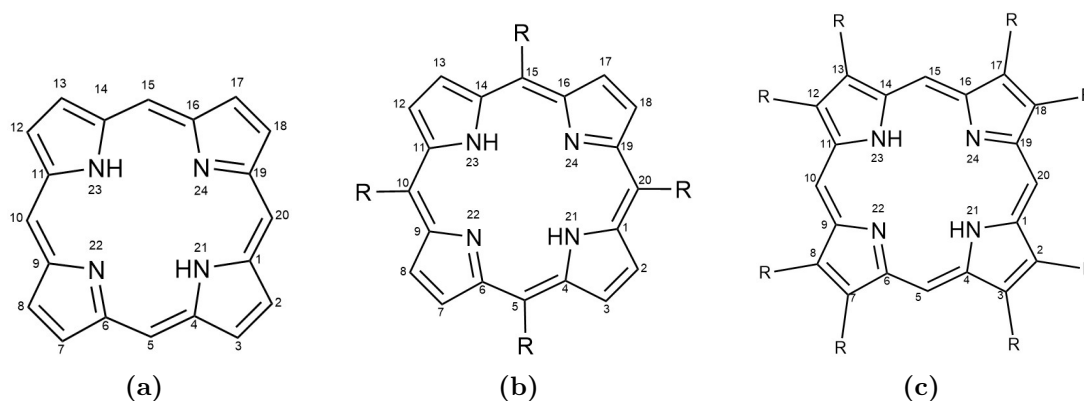


**Abbildung 1.17:** Kristallstrukturausschnitte der Kronenetherkomplexe mit gelb fragmentierten Bismut-Sauerstoff-Atomabständen a)  $(12\text{-K-4})\text{BiCl}_3$ <sup>[45]</sup>, b)  $(15\text{-K-5})\text{BiCl}_3$ <sup>[46]</sup>, c)  $[18\text{-K-6}\cdot\text{BiCl}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ <sup>[45]</sup> (Bi = schwarz, Cl = hellgrün, C = grau, O = rot). Die Wasserstoffatome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

### 1.3.2 Porphyrine

Bei Porphyrinen handelt es sich um große cyclisch aufgebaute Tetrapyrrole. Sie lassen sich alle auf das gleiche Grundgerüst, das Porphin (*griech. porphyra = Purpur*) zurückführen. Das Porphin ist aus vier durch Methinbrücken verknüpfte Pyrroleinheiten aufgebautes Molekül mit der Summenformel  $C_{20}H_{14}N_4$ .

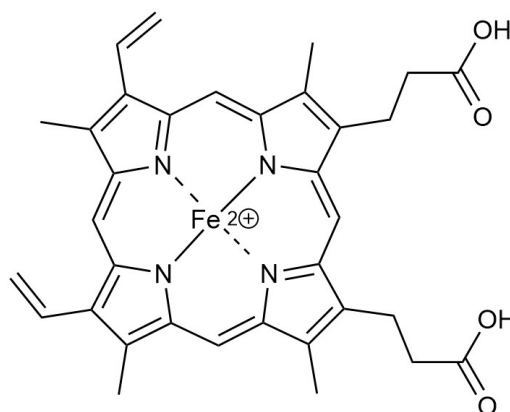
In dieser Arbeit werden vierfach symmetrisch substituierte Porphyrine verwendet. Die Substitution erfolgt an den Kohlenstoffatomen 5, 10, 15 und 20. Benannt werden diese Positionen als *meso*-Positionen, die Positionen 2, 3, 7, 8 usw. als  $\beta$ -Position und die Positionen 1, 4, 6, 9 usw. als  $\alpha$ -Positionen.<sup>[47]</sup> In Abbildung 1.18 ist links das Porphingrundgerüst gezeigt, in der Mitte die *meso*-Substitution und rechts die  $\beta$ -Substitutionspositionen.



**Abbildung 1.18:** Nomenklatur Porphyrine: a) Porphin mit Positionsangaben, b) *meso*-Positionen, c)  $\beta$ -Positionen.

Der neutrale Grundkörper, welcher über zwei protonierte Stickstoffatome an den Positionen 21 und 23 verfügt, wird auch als freie Porphyrinbase ( $H_2Por$ ) bezeichnet. Diese Porphyrinbasen sind sowohl in der Lage, Protonen aufzunehmen als auch abzugeben. Dieses Verhalten bezeichnet man als Amphoterie.<sup>[47]</sup>

Bei  $pH \sim 1$  nimmt das Porphyrin zwei weitere Protonen auf und liegt als Dikation ( $H_4Por^{2+}$ ) vor. Sobald sich der pH-Wert erhöht liegt das Porphyrin bei einem Wert von etwa fünf als freie Base vor. Ab einem Wert von sechs geben Porphyrinbasen ihre Protonen ab, bis sie bei einem pH-Wert von über zehn als Dianion ( $Por^{2-}$ ) vorliegen.<sup>[48,49]</sup> Das Dianion findet man häufig als Chelatligand von Metallkomplexen (z. B. in der Biologie). Das Metallkation im Ringinneren wird durch Wechselwirkungen mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome komplexiert. Die bekanntesten Beispiele stellen in der Biologie der Sauerstofftransport im Blut und die Sauerstoffspeicherung in den Zellen (Hämoglobin und Myoglobin) dar.<sup>[50,51]</sup> In Abbildung 1.19 ist die Valenzstrichformel des Häm *b* gezeigt.



**Abbildung 1.19:** Valenzstrichformel des Häm *b*.

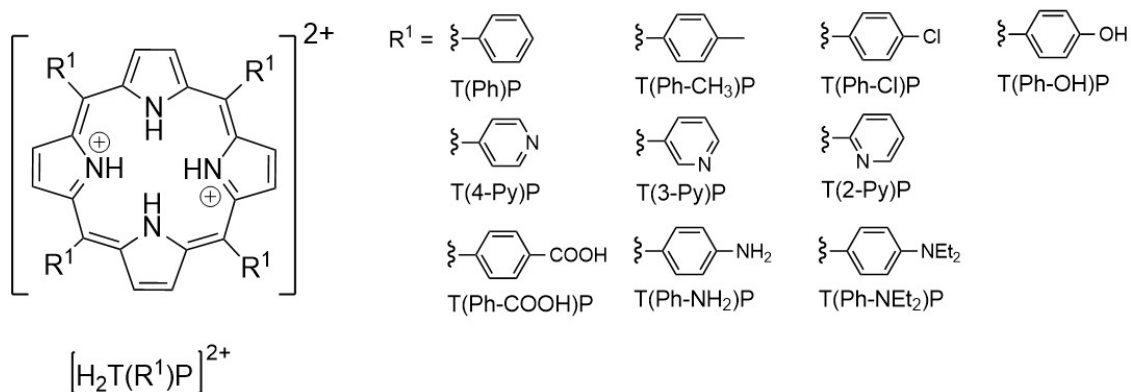
Bei genauerer Betrachtung des Porphin Grundgerüsts ist ersichtlich, dass es sich um ein vollständig konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem handelt. Es sind 18  $\pi$ -Elektronen cyclisch delokalisiert, wodurch es sich um einen HÜCKEL-Aromat handelt.<sup>[52]</sup> Aromatisch konjugierte Ringsysteme sind in der Lage Licht zu absorbieren, im Fall des Porphyrins im UV/Vis-Bereich.

Bei den Porphyrinen ist die Farbigkeit charakteristisch. Eine Vielzahl der Porphyrine ist intensiv rot-violett gefärbt und zeigt ein charakteristisches UV/Vis-Spektrum mit bis zu fünf Banden, welche auf das stark delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem bzw. den geringen HOMO-LUMO-Abstand zurückzuführen ist.<sup>[53]</sup>

Es gibt eine intensive Bande, die SORET-Bande (B-Bande, 370-500 nm) und vier weitere Q-Banden (500-700 nm). Die Anzahl und Position der Q-Banden hängt davon ab, in welcher Form das Porphyrin vorliegt (Kation, Anion oder Metallkomplex sowie die Substitution am Ring).

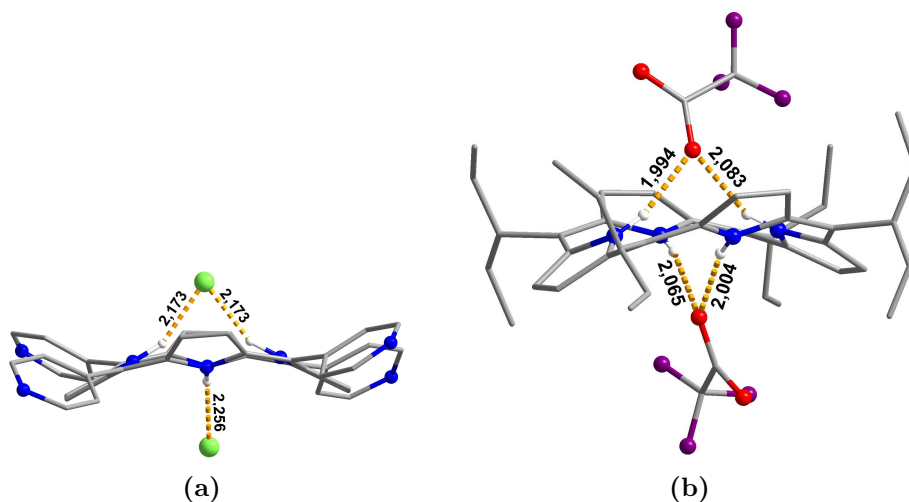
### Porphyrin-Disäuren

Bei den Porphyrin-Disäuren handelt es sich, wie bereits im vorherigen Kapitel erläutert, um substituierte Porphine, welche vollständig protoniert vorliegen. Das Porphin hat zwei Protonen aufgenommen, alle inneren Stickstoffatome liegen als NH-Gruppen vor, wodurch sich eine zweifach positive Ladung ergibt (Disäure/Dikation). Die Substitution erfolgt im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich in den *meso*-Positionen. Insgesamt werden zehn verschiedene Substitutionen verwendet, welche neben der Valenzstrichformel der Porphyrin-Disäure in Abbildung 1.20 dargestellt sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Vereinfachung das neutrale *meso*-substituierte Porphyrin mit T(R<sub>1</sub>)P abgekürzt (T(R<sub>1</sub>)P = Tetra(R<sub>1</sub>)Porphyrin, mit R<sub>1</sub> = organischer Rest). Alle Reaktionen in dieser Arbeit finden im sauren Milieu statt, sodass das Porphyrin immer im Inneren vollständig protoniert vorliegt und an den Resten protoniert oder alkyliert ist.



**Abbildung 1.20:** Verwendete substituierte Porphyrin-Disäuren: Links Disäure, rechts die dazugehörigen Reste.

Bereits vor vielen Jahren wurden die ersten Einkristallstrukturen von Porphyrin-Disäuren veröffentlicht und diskutiert. Die ersten Aufzeichnungen von Pyridylporphyrin-Disäuren gehen zurück auf STONE und FLEISCHER aus dem Jahre 1968. Diese zeigten, dass sich das Porphin-Grundgerüst in einer sattelförmigen Konformation anordnet.<sup>[48]</sup> In dieser Konformation ragen die jeweils gegenüberliegenden protonierten Pyrrolstickstoff-atome aus der Molekülebene heraus. Dies ist auf die *vdW*-Abstoßung (*vdW* = van-der-Waals) der Wasserstoffatome zurückzuführen.<sup>[47]</sup> In Abbildung 1.21 sind die Verbindungen  $[\text{H}_2\text{T}(i\text{-Pr})\text{P}][\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2]_2 \cdot \text{CF}_3\text{CO}_3\text{H} \cdot \text{CHCl}_3$ <sup>[54]</sup> und  $[\text{H}_2\text{T}(4\text{-Py})\text{P}] \cdot 2\text{Cl}$ <sup>[48]</sup> gezeigt, die diese sattelförmige Konformation aufweisen.



**Abbildung 1.21:** Porphyrin-Disäuren: sattelförmige Konformation des Porphin-Grundgerüsts a)  $[\text{H}_2\text{T}(4\text{-Py})\text{P}] \cdot 2\text{Cl}$ <sup>[48]</sup>, b)  $[\text{H}_2\text{T}(i\text{-Pr})\text{P}][\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2]_2 \cdot \text{CF}_3\text{CO}_3\text{H} \cdot \text{CHCl}_3$ <sup>[54]</sup> (Cl = hellgrün, C = grau, N = blau, H = weiß, F = violett, O = rot).

## 1.4 Materialklassen

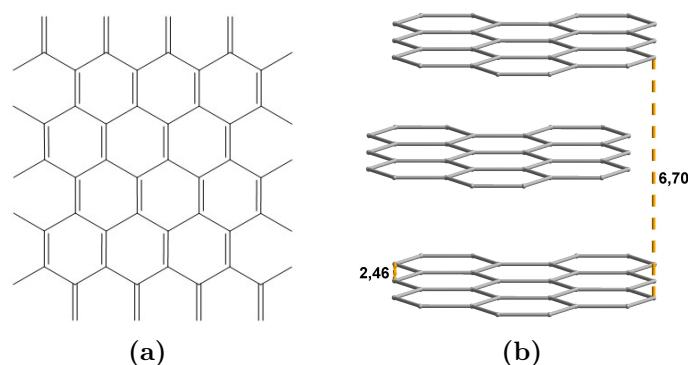
In den folgenden Unterkapiteln soll ein Einblick in die Grundlagen der 2D-Materialien (2D = zwei-dimensional) sowie der anorganisch-organischen Hybridverbindungen gegeben werden. Diese beiden Materialklassen sorgen für viel Aufsehen in der Forschungsgemeinde, da beide viele interessante Eigenschaften mit sich bringen. 2D-Materialien weisen durch ihre Schichtstruktur teils sehr ungewöhnliche physikalische Eigenschaften auf im Vergleich zu der jeweiligen Verbindung im dreidimensionalen Festkörper (Vergleich Graphen und Graphit). Aus diesem Grund sind sie seit ihrer Entdeckung und Erforschung vor rund 20 Jahren fester Bestandteil vieler Forschungsgebiete. Bei den anorganisch-organischen Hybridverbindungen handelt es sich um Verbindungen, welche aus einem anorganischen Anion und einem organischen Kation aufgebaut sind. Hier ist es nun möglich, durch verschiedene Kombinationsmöglichkeiten die Eigenschaften beider Bausteine miteinander zu verbinden. Die organische Komponenten bieten enorme strukturelle Vielfalt, verfügen teils über Lumineszenz und sind relativ einfach darzustellen bzw. leicht zugänglich. Die anorganischen Komponenten hingegen weisen eine hohe mechanische und thermische Stabilität auf, zeigen dielektrische oder magnetische Eigenschaften sowie elektrische Mobilität. Die zur Zeit bekannteste Stoffklasse in diesem Bereich stellen die Hybrid-Perowskite dar, bei welchen die Eigenschaften so verknüpft wurden, dass diese als Solarzellenbausteine genutzt werden können.<sup>[55]</sup>

### 1.4.1 2D-Materialien

Bei 2D-Materialien handelt es sich um Verbindungen, die aus einer oder mehreren Monolage von Molekülen bestehen. Sie haben so gesehen nur eine Ausdehnung in zwei Dimensionen. Es gibt viele dreidimensionale Stoffe, deren Schichtung es ermöglicht die einzelnen Schichten voneinander zu trennen und dann stabile zweidimensionale Schichten zu erhalten. Mit der Entdeckung des Graphens starten die Forschungen rund um 2D-Materialien. Für die Darstellung und Erforschung der chemischen sowie physikalischen Eigenschaften des Graphens verlieh man im Jahr 2010 GEIM und NOVOSELOV den Nobelpreis für Physik. Daraufhin haben viele weitere Forschende dieses Gebiet für sich entdeckt. Im Laufe der letzten Jahre ist das Gebiet und das Interesse daran enorm gewachsen.<sup>[56,57]</sup>

2D-Materialien können in zwei Kategorien eingeteilt werden. Man unterscheidet die sogenannten allotropen 2D-Materialien (ein Element) und die 2D-Verbindungs-Materialien (verschiedene Elemente). Zu Ersteren zählen zum Beispiel das Graphen (Kohlenstoff)<sup>[58]</sup>, das Borophen (Bor)<sup>[59]</sup> und das Silicen (Silicium)<sup>[60]</sup>. Zu den 2D-Verbindungs-Materialien zählen unter anderem das zweidimensionale Bornitrid<sup>[61,62]</sup>, das Molybdändisulfid<sup>[63]</sup> und das Graphan<sup>[64]</sup>.

Heutzutage findet man zum Beispiel in herkömmlichen Lithium-Ionen-Akkus Graphit als Anodenmaterial. Hier wäre der Einsatz von Graphen sinnvoller, da es aufgrund seiner elektrischen Leitfähigkeit (besser als Silizium) schnellere Ladezeiten ermöglicht. Graphen ist zudem in der Lage Wärme zu leiten und das sogar besser als Kupfer und es ist bereits möglich Graphen aufzudrucken und so leitfähige Beschichtungen zu erhalten. Graphen ist heute das am besten erforschte 2D-Material. Es ist extrem dünn, sehr leicht und innerhalb der Flächen extrem zugfest. In Abbildung 1.22 sind die Valenzstrichformel des Graphens und die Kristallstruktur des Graphits<sup>[65]</sup> dargestellt. Erste Versuche Graphit in Form von Graphen (Dünnschicht/Dünnschicht) zu nutzen gehen ebenfalls auf NOVOSELOV *et al.* zurück. Sie beschrieben im Jahr 2004 die mechanischen Exfoliation von Graphen und das anschließende Aufbringen auf eine  $\text{SiO}_2$ -Fläche.<sup>[56]</sup>



**Abbildung 1.22:** a) Valenzstrichformel einer Graphenschicht, b) Kristallstrukturausschnitt des  $\alpha$ -Graphits.<sup>[65]</sup>

Die Anwendbarkeit von 2D-Materialien ist sehr vielfältig. So gehen die Forschungen auch in viele unterschiedliche Richtungen. Gerade in der Verwendung als Halbleiter, Energiespeicher oder als medizinische Bauteile ist das Interesse groß. Aufgrund der vielen verschiedenen herausragenden Eigenschaften (optisch, elektrisch und mechanisch) ist hier eine Vielzahl an Anwendungsgebieten gegeben. So findet man Anwendungen in der Elektronik, der Sensorik und auch der Optoelektronik.

#### 1.4.2 Anorganisch-Organische Hybridmaterialien

Hybridmaterialien stellen eine, dem Namen entsprechende, Verbindungsklasse dar, in der etwas vermischt bzw. gebündelt wird (lateinisch: *hybria* = Mischling/Frevelkind). Die Kombination von anorganischen mit organischen Molekülen führt zu den sogenannten anorganisch-organischen Hybridmaterialien. Hierbei wird versucht, die unterschiedlichen Eigenschaften von beiden Bausteinen so zu verbinden, dass Materialien entstehen, die für eine große Anzahl von Anwendungen genutzt werden können.

Eine Idee ist es z. B. die Stabilität von anorganischen Anionen mit den elektronischen Eigenschaften von organischen Kationen zu verknüpfen. Heutzutage ist es notwendig auf immer größer werdende Datenmengen zugreifen zu können und dies möglichst auf kleinem Raum z. B. mit dem Smartphone. Dahinter steht die Herausforderung besonders schnell elektrische Signale zu transportieren und zu schalten. Ziel ist es nun, durch Kombination von zwei Einzelmaterialien, welche unterschiedliche Funktionen besitzen, neue Materialien zugänglich zu machen, die diese Funktionen vereinen. Beispielsweise werden organische Polymere durch die Verbindung mit einer anorganischen Komponente leitfähig gemacht.<sup>[66,67]</sup> In den folgenden Abschnitten werde ich auf unterschiedliche Hybridmaterialien und deren Eigenschaften eingehen.

### Hybrid-Perowskite

Eine zur Zeit sehr populäre Verbindungsklasse stellen die sogenannten Hybrid-Perowskite dar, an denen fortwährend geforscht wird. Im Jahr 2009 zeigten MIYASAKA *et al.*, dass die Verbindung  $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{PbI}_3]$  (Perowskitstruktur) in einer Solarzelle eingebaut einen Wirkungsgrad von 3,8 %.<sup>[68]</sup> Dies führte dazu, dass seit dem eine Vielzahl an Forschenden ihr Gebiet in den Bereich dieser perowskitartigen Strukturen verlagerten. Ein Hauptproblem stellt in diesem Fall die Verwendung von Verbindungen dar, welche auf Blei basieren. Blei und Bleiverbindungen sind sehr toxisch. Bleihalogenide sind zudem sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Licht. Aus diesem Grund versuchen viele Forschende, dieses zu substituieren. In Abbildung 1.23 zeigt sich, wie ausgehend von der ersten Veröffentlichung zu Perowskit Solarzellen im Jahr 2009 das Interesse und die Zahl der zusammenhängenden Forschungsgebieten wächst.

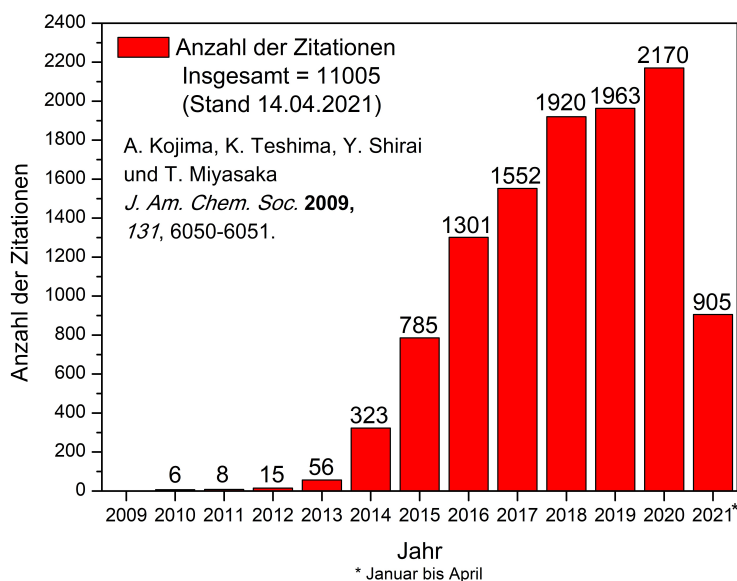
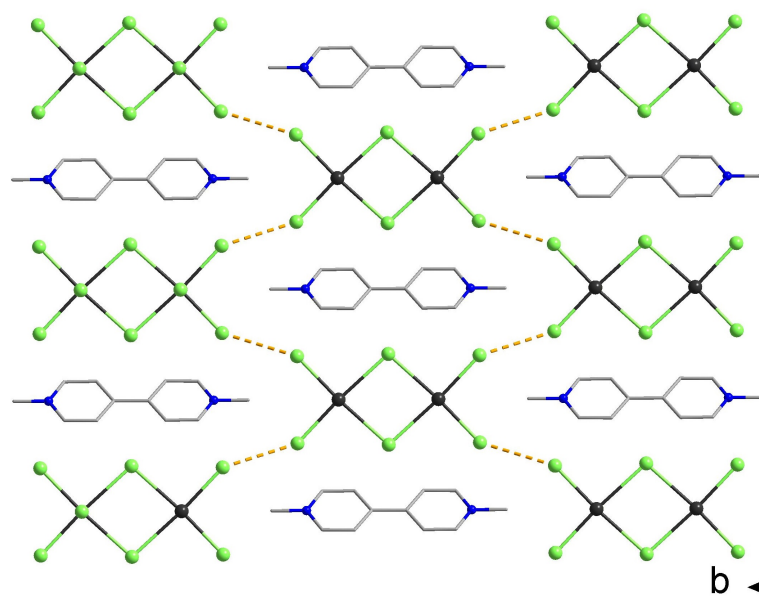


Abbildung 1.23: Zitationsgeschichte des ersten Papers über Perowskit Solarzellen.<sup>[69]</sup>

## Methylviologene und Halogenidometallate der Gruppe 15

Es bauen viele Forschungsergebnisse auf Verbindungen auf, die als Kationen verschiedene Methylviologene (MV) und als Anionen Halogenidobismutate/antimonate besitzen. In diesen Verbindungen konnte photochromes Verhalten beobachtet werden, welches auf einen Elektronentransfer vom anorganischen Anion auf das organische Kation, unter Bildung des entsprechenden Radikalkations, zurückgeführt wurde. Dieses Verhalten wurde auch in Korrelation mit der Größe des Anions gesetzt.

Im Jahr 2007 zeigten XU *et al.*, dass die Verbindung  $[\text{MV}][\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$  (MV = Methylviologen) photochromes Verhalten aufweist. Das Anion besteht in diesem Fall aus  $\text{Bi}_2\text{Cl}_8$ -Ketten.<sup>[70]</sup> Bei Lichteinstrahlung werden die gelben Kristalle schwarz. Sobald man die schwarzen Kristalle unter Luft auf 130 °C erhitzt, kommt es zu einem reversiblen Farbumschlag zurück zu gelb. In Abbildung 1.24 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur  $[\text{MV}][\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ <sup>[70]</sup> gezeigt.



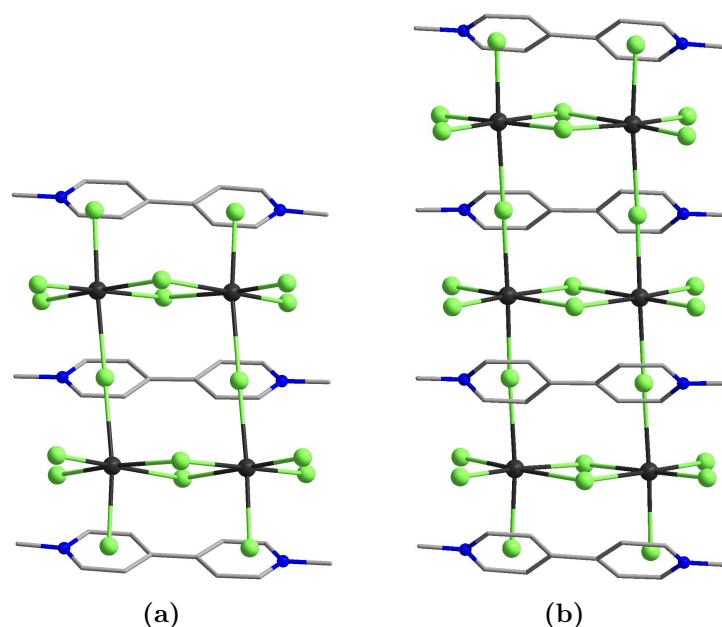
**Abbildung 1.24:**  $[\text{MV}][\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur, Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse, gelb fragmentiert die Chlor-Chlor-Atomabstände (Bi = schwarz, Cl = hellgrün, C = hellgrau, N = blau).<sup>[70]</sup>

Drei Jahre später (2010) berichteten LEBLANC *et al.*, dass die Hybridverbindung  $[\text{MV}]_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{28}]$  ebenfalls photochrome Eigenschaften zeigt. Die verwandte Verbindung  $[\text{MV}]_3[\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}]$ , welche jedoch aus einem etwas kleinerem Anion aufgebaut ist, zeigt dieses Verhalten nicht (vgl. Abb. 1.25).<sup>[71]</sup>

Die enthaltenen organischen Kationen dienen als Elektronenakzeptor und können z. B. photochemische Eigenschaften mitbringen.<sup>[72]</sup> Sie dienen zudem als Strukturgeber für das Anion. Es bilden sich je nach Raumauffüllung des Kations unterschied-



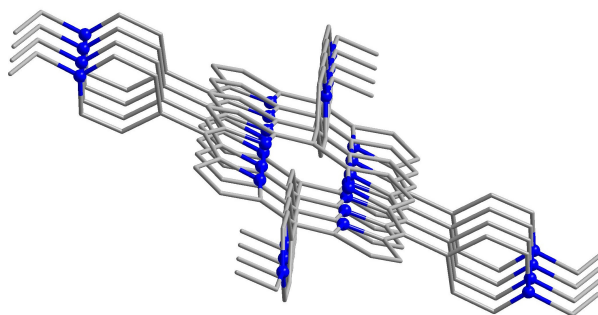
liche Anionenstrukturmotive. Bereits durch die Verwendung leicht unterschiedlich substituierter Kationen kann es zur Ausbildung eines gänzlich anderen Strukturmotives kommen.<sup>[70,73]</sup> Das bereits im Kapitel 1.2.2 erwähnte  $[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ -Anion ist ein prominentes Beispiel, welchen Einfluss die Kationen auf das Anionenstrukturmotiv haben können.<sup>[33,34,35,36]</sup>



**Abbildung 1.25:** Kristallstrukturausschnitte der Verbindungen a)  $[\text{MV}]_3[\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}]$ , b)  $[\text{MV}]_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{28}]$  (Bi = schwarz, Cl = hellgrün, C = hellgrau, N = blau).<sup>[71]</sup>

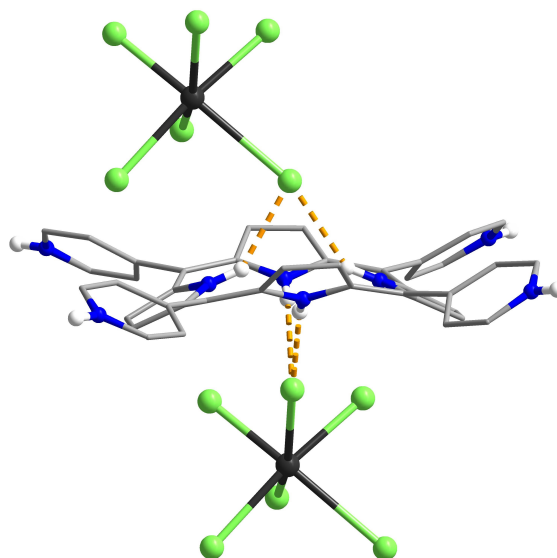
### Porphyrine in Hybridverbindungen

2003 berichteten LI *et al.* von Hybridverbindungen basierend auf Tetra(pyridyl)-porphyrinkationen mit komplexen Cadmiumiodidanionen. Die untersuchte Verbindung  $\{[\text{H}_2\text{T}(4\text{-Py-CH}_2\text{CH}_3)\text{P}][\text{CdI}_4]_2\}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  zeigt, dass das Porphyrin sechsfach positiv geladen vorliegt. Es ist an den Pyrrolstickstoffatomen protoniert und an den Pyridylstickstoffatomen ethyliert worden. Es lässt sich eine strangartige Anordnung der Porphyrinkationen erkennen, durch die Lithium-Ionen-Transport möglich ist.<sup>[74]</sup> In Abbildung 1.26 ist die strangartige Anordnung der Kationen in  $\{[\text{H}_2\text{T}(4\text{-Py-CH}_2\text{CH}_3)\text{P}][\text{CdI}_4]_2\}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  gezeigt.



**Abbildung 1.26:** Strangartige Anordnung der  $[\text{H}_2\text{T}(4\text{-Py-CH}_2\text{CH}_3)\text{P}]^{4+}$ -Kationen in  $\{[\text{H}_2\text{T}(4\text{-Py-CH}_2\text{CH}_3)\text{P}][\text{CdI}_4]_2\}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  (C = grau, N = blau).

HEINE und Mitarbeiter veröffentlichten die Verbindung  $[\text{H}_6\text{T}(4\text{-Py})\text{P}][\text{BiCl}_6]_2$  im Jahr 2016. Hier liegt das Porphyrin sechsfach protoniert in der Sattelform vor und als Gegenionen lassen sich zwei Chloridobismutat-Anionen beobachten.<sup>[75]</sup> In Abbildung 1.27 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{H}_6\text{T}(4\text{-Py})\text{P}][\text{BiCl}_6]_2$  gezeigt, aus welcher die sattelförmige Konformation erkennbar ist.



**Abbildung 1.27:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{H}_6\text{T}(4\text{-Py})\text{P}][\text{BiCl}_6]_2$ : Porphyrin-Disäure mit Chloridobismutat-Anionen (Bi = schwarz, Cl = hellgrün, C = grau, N = blau, H = weiß).<sup>[75]</sup>

## 1.5 Exfoliation

Der Begriff Exfoliation ist in der chemischen und physikalischen Forschungsgemeinde in den vergangenen Jahren immer präsenter geworden. In der Geologie und auch in der Biologie ist es jedoch ein weitaus gebräuchlicher Begriff. So ist in der Geologie, wenn von Exfoliation die Rede ist, die Ablösung schalenartiger Gesteinsplatten

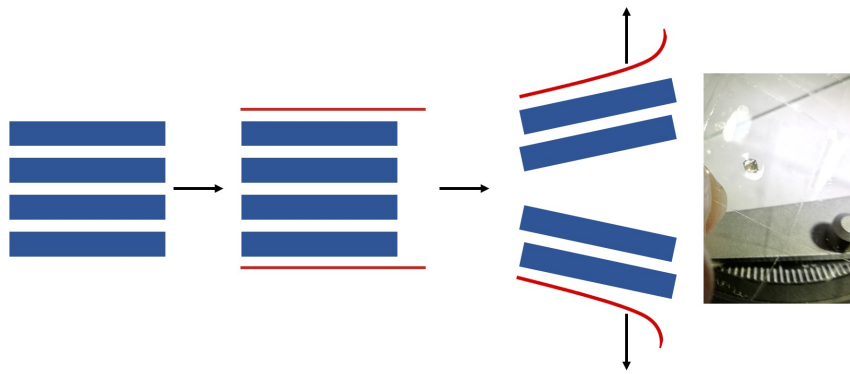
gemeint, wodurch neue Oberflächen entstehen.<sup>[76,77]</sup> In der Biologie benutzt man diesen Begriff, wenn es um die Ablösung/Abblätterung von oberflächlichen Zelllagen geht, z. B. bei Hautkrankheiten oder im Auge.<sup>[78,79]</sup> In der Chemie wird dieser Begriff verwendet, wenn es darum geht, eine einkristalline Verbindung in einer oder wenigen Lagen zugänglich zu machen.

Um sogenannte 2D-Lagen zu erhalten wird zwischen „Top down“- und „Bottom up“-Methoden unterschieden. Bei letztgenannter Methode handelt es sich um Gasphasenabscheidung, die einen gezielten Aufbau einzelner Schichten ermöglicht. Bei der „Top down“-Methode wird vom Kristall ausgegangen, um die einzelnen Lagen zu erhalten. In den folgenden Unterkapiteln werden zunächst die einzelnen Methoden erläutert und am Ende am Beispiel des Molybdändisulfides die Vor- und Nachteile genauer betrachtet.

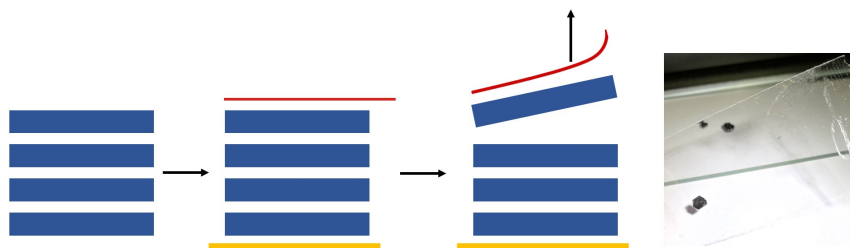
### 1.5.1 Mechanische Exfoliation

Mittels Exfoliation (Abblätterung) ist es möglich, Monolagen oder zumindest sehr wenige Lagen eines 2D-Materials zugänglich zu machen. Eine Möglichkeit stellt die mechanische Exfoliation mittels Klebeband dar.<sup>[80]</sup> Das Klebeband wird an der Probe aufgebracht und anschließend wieder abgezogen. Bei ungleichmäßiger Zugverteilung kann die Probe brechen und die Dicke der abgezogenen Schicht ist zu Beginn nur schwer zu definieren. Jedoch stellt diese Methode den einfachsten Zugang zu Monolagen von Schichtmaterialien dar. Aus diesem Grund wird die mechanische Exfoliation häufig als erste Methode genutzt, um einen Eindruck über die Exfolierbarkeit eines Materials zu gewinnen. Je nachdem wie stabil das Ausgangsmaterial ist kann es jedoch auch schnell zu Rissen oder Brüchen in den einzelnen Schichten kommen. Die Charakterisierung erfolgt hier zunächst mittels verschiedener Mikroskopiemethoden und im Anschluss daran werden üblicherweise die optischen und elektronischen Eigenschaften der Monolagen bestimmt. Da es sich um eine rein physikalische Methode handelt, ist in vielen Fällen keine Prüfung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Lagen notwendig, da die Probe lediglich mit dem Klebeband in Berührung kommt. Sobald man jedoch an Luft arbeitet, muss mit einbezogen werden, dass Monolagen gegebenenfalls eine andere Stabilität gegenüber Umgebungsbedingungen aufweisen als das entsprechende 3D-Material (Bulkmaterial, Einkristall).

Eine Möglichkeit zur mechanischen Exfoliation ist, die Probe zwischen zwei Klebebandstreifen zu fixieren und diese dann auseinander zu ziehen (Weg A, Abbildung 1.28).<sup>[80]</sup> Eine weitere Methode ist die Fixierung der Probe auf einem Trägermaterial und anschließendes Abtragen Lage für Lage (Weg B, Abbildung 1.29).



**Abbildung 1.28:** Mechanische Exfoliation Weg A: Kristall (blau) zwischen zwei Klebebandstreifen (rot), die auseinandergezogen werden, sodass der Kristall gespalten wird. Ganz rechts: Bild eines Kristalls zwischen zwei Klebebandstreifen.

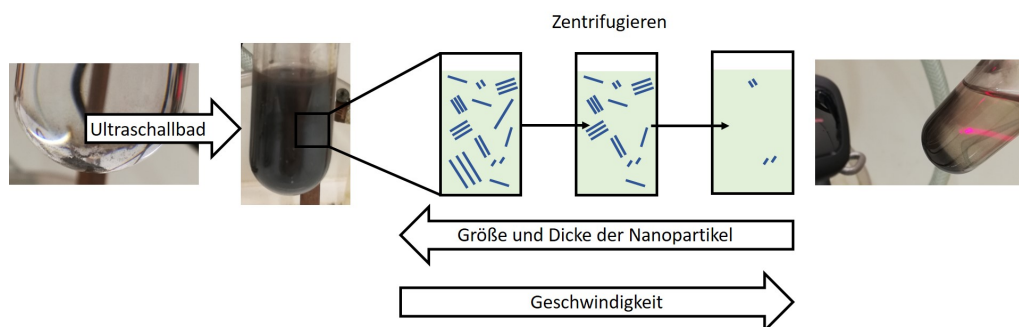


**Abbildung 1.29:** Mechanische Exfoliation Weg B: Kristall (blau) zwischen einem Substrat (gelb) und einem Klebebandstreifen (rot) der abgezogen wird, sodass Monolagen an ihm verbleiben. Ganz rechts: Bild mit mehreren Monolagen auf einem Klebebandstreifen, im Hintergrund Kristalle auf einem Objektträger fixiert.

### 1.5.2 Flüssigphasenexfoliation

Neben der mechanischen Exfoliation ist die Flüssigphasenexfoliation (LPE = engl. *Liquid phase exfoliation*) eine oft genutzte Methode, Monolagen zu gewinnen. Diese Methode bietet eine Vielzahl an potentiellen Durchführungsmethoden. Der einfachste Weg ist es das Schichtmaterial in einem geeigneten Lösungsmittel mittels Ultraschall zu trennen und im Anschluss der Überstand mittels Zentrifugation zu entfernen. Weiterhin ist es möglich mittels Interkalationsreagenzien oder Tensiden die Darstellung der Monolagen zu vereinfachen und sie gegen Zusammenlagerung zu stabilisieren. Die Charakterisierung ist jedoch bei dieser Methode aufwendiger, da es möglich ist, dass durch die zugesetzten Reagenzien auch ungewollte Produkte gebildet werden. Diese können unter anderem Hydrolyseverbindungen, Metallate oder Koordinationskomplexe sein. Im Anschluss an die Exfoliation werden die erhaltenen Monolagen auf einem geeigneten Substrat abgeschieden und dann charakterisiert.<sup>[81]</sup> Man erhält Nanopartikel in der Lösung, die sich bei geeignetem Lösungsmittel nicht mehr zusammenlagern. Im Fall von 2D-Materialien sind diese Nanopartikel dann nur

eine bis wenige Monolagen dick.<sup>[81]</sup> In Abbildung 1.30 ist schematisch der Ablauf einer Flüssigphasenexfoliation gezeigt.



**Abbildung 1.30:** Flüssigphasenexfoliation: Links feinkristalline Substanz im Lösungsmittel, folgend Aufnahme nach dem Ultraschallbad, mittig sketchartig die Zentrifugationsschritte, rechts Aufnahme der Lösung nach dem Zentrifugieren mit Lichtbrechung an den Nanopartikeln.

### 1.5.3 Gasphasenabscheidung

Bei der Gasphasenabscheidung handelt es sich um eine sogenannte „Bottom up“-Methode. Die Gasphasenabscheidung lässt sich in zwei Untergruppen einteilen, zum einen die chemische (CVD = engl. *chemical vapour deposition*) und zum anderen die physikalische (PVD = engl. *physical vapour deposition*) Gasphasenabscheidung.<sup>[82]</sup> Bei der chemischen Gasphasenabscheidung findet eine chemische Reaktion von mindestens einer gasförmigen Komponente an einer Oberfläche statt. Die gasförmigen Edukte werden chemisch umgesetzt, sodass sich ein festes Produkt bildet. Hierbei kann man zwischen homogenen (nur in der Gasphase) und heterogenen (Oberfläche involviert) Gasphasenreaktionen unterscheiden. Dieses Verfahren wird bereits in der Industrie zur Reinigung von verschiedenen Metallen angewendet. Beispiele hierfür sind das Van-Arkel-de-Boer-Verfahren (bei 1200 °C,  $\text{TiI}_4$  (gasförmig)  $\rightarrow \text{Ti} + 2\text{I}_2$ ) und das Mond-Verfahren (bei 200 °C,  $\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Ni} + 4\text{CO}$ ).<sup>[83]</sup>

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung wird die abzuscheidende Verbindung mithilfe von verschiedenen physikalischen Verfahren (Beschuss mit Laserstrahlen, magnetisch abgelenkten Elektronen/Ionen oder durch Lichtbogenentladung) in die Gasphase überführt. Im Anschluss erfolgt der Transport dieses Gases (mittels elektrischer Felder oder durch die Flugbahn gelenkt) zu der Oberfläche, die beschichtet werden soll.<sup>[84]</sup>

In vielen dieser Verfahren kommt es schnell zur Bildung von polykristallinen Dünnschichten anstelle von einkristallinen Schichten, wie Sie im Fall der 2D-Materialien benötigt werden. Zudem ist es notwendig die Edukte oder das kristalline Material in die Gasphase zu bringen und dann gesteuert wieder auf einem passenden Sub-

strat abzuschneiden. Jedoch ergeben sich bei richtiger Verwendung die regelmäßigsten Monolagen.

### 1.5.4 Exfoliation von Molybdändisulfid

Bei Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) handelt es sich um ein sogenanntes 2D-Verbindungs-Material. Es zählt zu den sogenannten TMDCs (TMDC = engl. *transition metal dichalcogenide*, Übergangsmetall-Dichalkogenide) und stellt eines der bedeutsamsten 2D-Materialien, nach Graphit dar. Im Einkristall zeigt es eine indirekte Bandlücke von 1,29 eV und in den Monolagen liegt die direkte Bandlücke bei 1,90 eV. Dies macht die  $\text{MoS}_2$ -Monolagen interessant für alle elektronischen Anwendungen, welche zur Zeit durch Silizium abgedeckt sind. Die  $\text{MoS}_2$ -Monolagen weisen eine Schichthöhe von 3,24 Å, sowie einen Schichtabstand von 2,90 Å auf. [85,86,87]

Aus diesem Grund wurden bereits sehr viele Studien rund um die Darstellung von  $\text{MoS}_2$ -Monolagen durchgeführt. Diese reichen von der mechanischen Exfoliation über die Flüssigphasenexfoliation bis hin zu den Gasphasenabscheidungen. In Tabelle 1.6 ist eine Übersicht über diese Ergebnisse zu sehen, auf welche im weiteren Verlauf genauer eingegangen wird.

**Tabelle 1.6:** Vergleich von Exfoliationsmethoden anhand des Molybdändisulfids.

	Mechanische Exfoliation	Flüssigphasen- exfoliation	chemische Gasphasenabscheidung
<b>Kosten</b>	gering	gering	hoch
<b>chemische Qualität</b>	sehr hoch	relativ hoch	relativ hoch
<b>Anfälligkeit für Brüche</b>	hoch	gering	gering
<b>Größe der Monolage</b>	klein- anhängig von Wechselwirkungen mit dem Substrat	sehr klein	klein
<b>Kristallinität</b>	sehr gut	oft Pulver	polykristallin
<b>Aufwand</b>	sehr gering	gering	hoch
<b>Skalierbarkeit</b>	nein	teilweise	ja

Es ist aus Tabelle 1.6 schnell ersichtlich, dass jede Methode ihre eigenen Vorzüge und Anwendungsgebiete hat. Die mechanische Exfoliation ist die günstigste Variante und sie eignet sich hervorragend, um die ursprünglichen Eigenschaften einer Monolage zu charakterisieren.<sup>[88,89]</sup> Die entstehenden Monolagen sind in ihrer Größe abhängig von der Stärke der *vdw*-Wechselwirkungen zwischen dem jeweiligen Substrat und der MoS<sub>2</sub>-Monolage. So beobachteten MAGDA *et al.* weiter ausgedehnte Monolagen bei der Verwendung von Gold-Oberflächen, da es dort zu stärkeren *vdw*-Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen des Molybdändisulfides und der Gold-Oberfläche kommt als bei einer vergleichbaren Siliziumdioxid-Oberfläche.<sup>[90]</sup> Bei der Flüssigphasenexfoliation zeigt sich eine gewissen Skalierbarkeit, sodass auch größere Mengen an Monolagen zugänglich gemacht werden können.<sup>[81]</sup> Hier können zwei verschiedene Methoden verfolgt werden, um die Monolagen in der Flüssigkeit zugänglich zu machen. Zum einen das reine Lösungsmittel und die Verwendung von physikalischen Kräften (Ultraschall) zu Trennung der einzelnen Schichten. Hierbei kommt häufig das Lösungsmittel NMP (NMP = N-methyl-2-pyrrolidon) zum Einsatz, bei dem jedoch der Wasseranteil eine entscheidende Rolle für die Ausbildung der Monolagen spielt.<sup>[91]</sup> Zum anderen die Verwendung eines Lösungsmittels und einer Interkalationsverbindung wie es FAN *et al.* 2015 in ihrer Veröffentlichung über die Ultraschall unterstützte Lithium-Interkalation zum Erhalt von MoS<sub>2</sub>-Monolagen beschrieben haben.<sup>[92]</sup>

Die Gasphasenabscheidung stellt die aufwändigste Methode dar, um Monolagen zu erhalten, jedoch ist diese was die Skalierbarkeit angeht die Methode der Wahl. Auch hier lassen sich verschiedene Wege der Durchführung finden. Zunächst die CVD-Methode, bei der die Edukte, gegebenenfalls mit Hilfe eines Katalysators zur Reaktion gebracht werden. SONG *et al.* beschrieben 2014 die Umsetzung von H<sub>2</sub>S mit MoO<sub>3</sub> in Anwesenheit eines Gold-Katalysators, bei 700 °C bis 1000 °C.<sup>[93]</sup> Bei der von AHN *et al.* beschriebenen PECVD-Methode (PECVD = engl. *plasma-enhanced chemical vapor deposition*, plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung) erfolgt die Aufbringen von MoS<sub>2</sub>-Monolagen auf eine Plastikoberfläche bei weitaus geringeren Temperaturen (150 °C bis 300 °C).<sup>[94]</sup> Die MOCVD-Methode (MOCVD = engl. *metal-organic chemical vapour deposition*, metallorganische chemische Gasphasenabscheidung) machten sich KANG *et al.* zunutze, um MoS<sub>2</sub>-Monolagen auf Silizium-Wafern aufzubringen. Sie haben Mo(CO)<sub>6</sub> mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S bei 550 °C im H<sub>2</sub>-Gasstrom umgesetzt und abgeschieden.<sup>[95]</sup> Zuletzt sei hier noch die ALD-Methode (ALD = engl. *Atomic layer deposition*, Atomlagenabscheidung) erwähnt, bei der die Ausgangsverbindungen abwechselnd in die Reaktionskammer eingebracht, abgeschieden und dann im Anschluss zur Reaktion gebracht werden.<sup>[96]</sup>





# Zielsetzung 2

---

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit sollten zwei verschiedene Themengebiete bearbeitet werden. Zum einen sollte die Exfoliation von  $\text{BiI}_3$  untersucht werden und zum anderen der Versuch unternommen werden, Porphyrin-Disäuren als funktionale Kationen für Hauptgruppenhalogenidometallat-Verbindungen nutzbar zu machen. Im Folgenden werde ich einen Einblick in die verschiedenen Themenbereiche geben und deren Schwerpunkte festlegen.

Es sollten verschiedene Analytikmethoden genutzt werden, welche ich hier kurz benennen werde. Die Strukturanalyse der kristallinen Verbindungen sollte mittels PXRD- (PXRD = engl. *powder x-ray diffraction*, Röntgenbeugung an Pulvern) und SCXRD- (SCXRD = engl. *single crystal x-ray diffraction*, Röntgenbeugung an Einkristallen) Messungen erfolgen. Als Elementanalytik sollte die CHN-Analyse verwendet werden. Zu spektroskopischen Untersuchungen sollten die IR-, die UV/Vis- und die Raman-Spektroskopie (IR = infrarot, UV/Vis = ultraviolett/visuell, sichtbar) eingesetzt werden. Mikroskopische Analysen sollten über lichtmikroskopische Aufnahmen, die AFM- (AFM = engl. *atomic force microscopy*, Rasterkraftmikroskopie) und die SEM- (SEM = engl. *scanning electron microscope*, Rasterelektronenmikroskop) Messungen erfolgen. Die thermische Stabilität der Verbindungen sollte mittels TGA (TGA = thermogravimetrische Analyse) ermittelt werden. Um die Größmessungen von Nanopartikeln vorzunehmen, sollten DLS-Messungen (DLS = dynamische Lichtstreuung) erfolgen.

## Exfoliation von $\text{BiI}_3$ (Thema A)

Hier sollten zunächst  $\text{BiI}_3$  Einkristalle in gut handhabbarer Größe dargestellt werden und im Anschluss deren Oberfläche untersucht und charakterisiert werden. Das Hauptaugenmerk lag auf der Untersuchung der Stabilität sowie der Reaktivität selbiger. Ebenso sollten Langzeitstudien unter verschiedenen Lagerungsbedingungen erfolgen, um die Langzeitstabilität zu ermitteln und entstehende Abbauprodukte zu identifizieren.

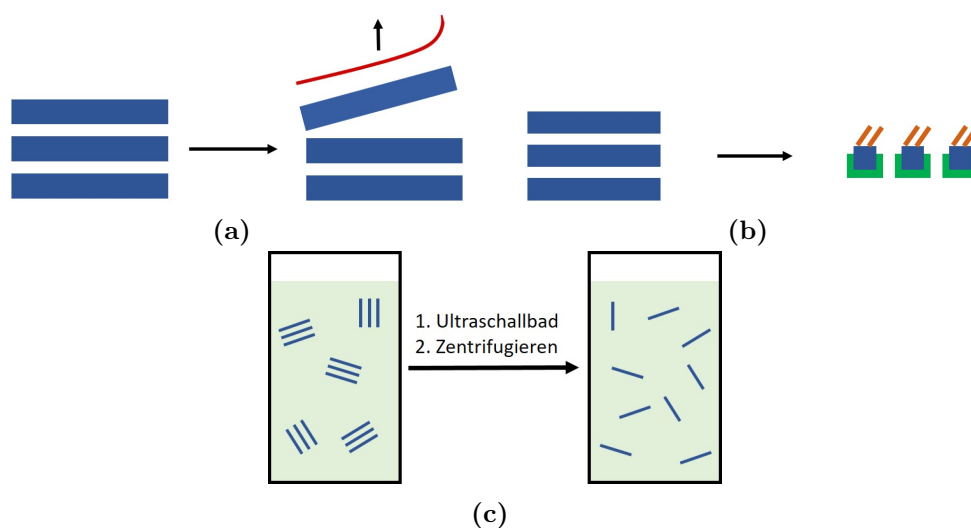
Mittels mechanischer Exfoliation war geplant  $\text{BiI}_3$ -Monolagen darzustellen. In Abbildung 2.1a) ist ein entsprechender Sketch zur mechanischen Exfoliation dargestellt.

In blau die einzelnen Schichten zunächst im Einkristall und dazu in rot das Klebeband, mit dem die mechanische Exfoliation durchgeführt werden sollte.

Im Anschluss an die Exfoliation waren die entstandenen Monolagen zu charakterisieren und hinsichtlich ihrer Stabilität sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. In diesem Bereich war besonders die Reaktivität gegenüber Umgebungsluft, Sauerstoff und Wasser zu prüfen. Ebenfalls sollten Untersuchungen rund um die Lagerfähigkeit erfolgen.

Um eine Idee der Oberflächenwechselwirkungen einer solchen Monolage besser nachvollziehen zu können, sollte ein passendes Modellsystem entwickelt werden. Es sollte unter Verwendung von sterisch anspruchsvollen Verbindungen (Kronenethern) ein Komplex mit  $\text{BiI}_3$  dargestellt werden, welcher mit einem Halogenbrückendonator interagiert. In Abbildung 2.1b) ist skizziert, wie ein solches Modellsystem funktionieren soll. Hierbei stellen die blauen Segmente wiederum die einzelnen Schichten dar, in grün die sterisch anspruchsvollen Verbindungen (z.B. Kronenether) und in orangener Farbe die Halogenbrückendonoren.

Parallel dazu galt es, mittels Flüssigphasenexfoliation, zu versuchen,  $\text{BiI}_3$ -Monolagen mit Halogenbrückendonoren darzustellen. Hierzu war es zunächst notwendig ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, in dem sowohl  $\text{BiI}_3$  als auch die entsprechenden Halogenbrückendonator-Verbindungen stabil vorliegen. Im Anschluss daran sollte die Flüssigphasenexfoliation erfolgen und zunächst mittels UV/Vis- und DLS-Messungen analysiert werden. In Abbildung 2.1c) ist die Flüssigphasenexfoliation skizziert.



**Abbildung 2.1:** Sketche  $\text{BiI}_3$ -Monolagen: a) mechanische Exfoliation, b) Modellsystem, c) Flüssigphasenexfoliation. Blau = einzelnen Schichten, rot = Klebeband, grün = sterisch anspruchsvolle Reste, orangefarben = Halogenbrückendonoren, hellgrün Lösungsmittel.

## Porphyrin-Disäuren als funktionale Kationen für Hauptgruppenhalogenidometallat-Verbindungen (Thema B)

In diesem Themenblock sollten die Arbeiten aus meiner Masterarbeit fortgeführt werden. Hierbei liegt das Hauptaugenmerk auf der Darstellung neuer Halogenidobis-mutat-/Halogenidoantimonat-Verbindungen mit Porphyrinkationen als Gegenionen sowie die Charakterisierung und Prüfung ihrer Eigenschaften. Fokus lag hier beispielsweise auf der Photoleitfähigkeit, der Photo- und/oder Thermochromie und der Lumineszenz.

Ein Beispiel für solch eine Verbindung stellt die im November 2016 veröffentlichte Verbindung  $[\text{H}_6\text{T}(4\text{-Py})\text{P}][\text{BiCl}_6]_2$  dar, welche über eine Vielzahl interessanter physikalischer Eigenschaften verfügt.<sup>[75]</sup>

Die Synthesen sollten sowohl als Reaktionen in Lösung als auch durch solvothermale Umsetzungen erfolgen. Das Porphyrin sollte mit Elementoxiden ( $\text{E}_2\text{O}_3$ ;  $\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) oder Elementtrihalogeniden ( $\text{EX}_3$ ;  $\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren ( $\text{HX}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) umgesetzt werden. Es sollten verschiedene Zusätze, welche sowohl als Lösungsmittel als auch als Alkylierungsreagenz fungieren sollten, getestet werden. In Abbildung 2.2 ist der Projektentwurf skizziert.

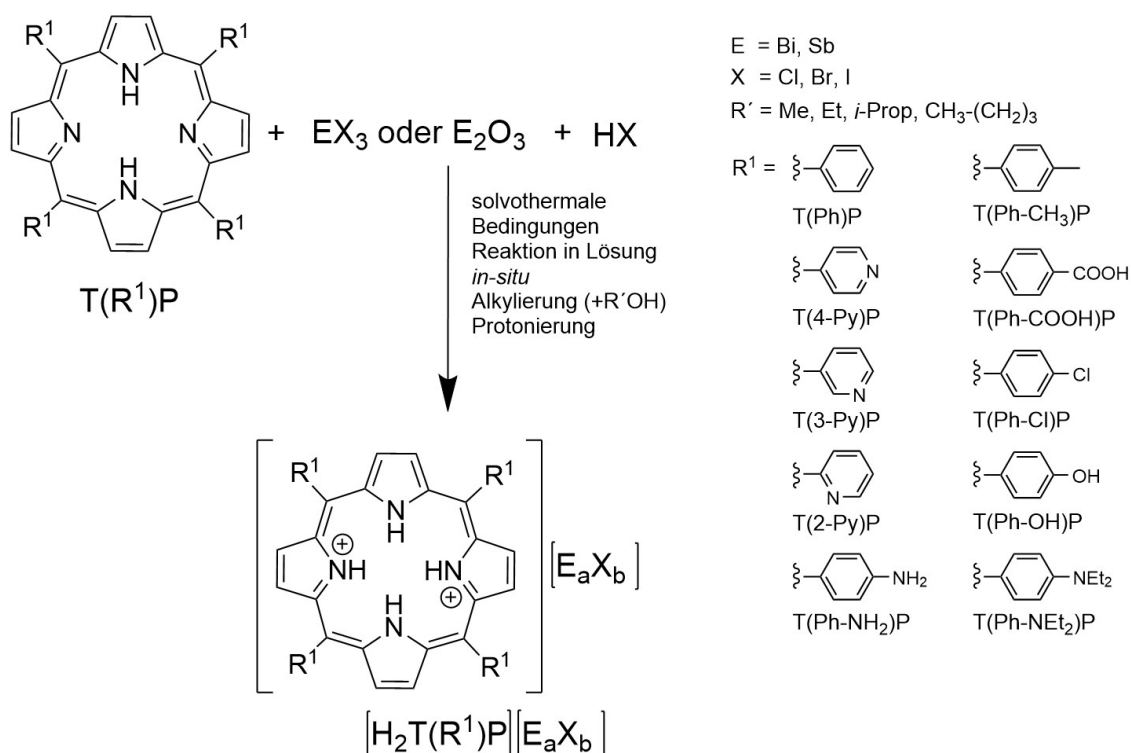


Abbildung 2.2: Projektentwurf Thema B.



# Kumulativer Teil 3

---

Im Laufe der Arbeiten an diesem Promotionsprojekt sind drei Publikationen entstanden. Auf den folgenden Seiten sind die Publikationen nach Veröffentlichungsdatum sortiert eingefügt. In Anhang D sind die elektronischen Zusatzinformationen zu den einzelnen Publikationen aufgeführt. In den folgenden Texten werden die Verbindungen immer nach der Originalpublikation benannt.

## Inhalt

---

3.1	Chemical Surface Reactivity of Bismuth Triiodide . . . . .	36
3.2	(15-crown-5)BiI <sub>3</sub> as a Building Block for Supramolecular Aggregates .	46
3.3	Square-Pyramidal BiX <sub>5</sub> (X = Br, Cl/Br) Unit . . . . .	52

---

### 3.1 Chemical Surface Reactivity and Morphological Changes of Bismuth Triiodide ( $\text{BiI}_3$ ) under Different Environmental Conditions

Bettina Wagner, Andrea Huttner, Daniel Bischof, Annikka Engel, Gregor Witte, Johanna Heine, *Langmuir* **2020**, *36*, 23, 6458–6464.

#### Abstract

Layered metal halides like  $\text{BiI}_3$  are of current interest in connection with both 2D materials and photovoltaics. Here, we present a facile new method for the preparation of millimeter-sized  $\text{BiI}_3$  single crystals. We use these crystals to study the surface reactivity of their (001) cleavage planes toward various environmental conditions by measuring morphological changes using atomic force microscopy and analyzing the formed species by means of X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction methods. We find that freshly cleaved samples show atomically flat surface regions extending over several micrometers and reveal steps corresponding to single  $\text{BiI}_3$  layers. However, we also find that the surface deteriorates in air on a time scale of hours. By studying samples cleaved and stored under different conditions, we identify water as the agent initiating the changes in surface morphology, while under inert gas and dry oxygen, the surface stays intact. On the basis of the analysis of deteriorated long-term-stored samples we identify  $\text{BiOI}$  as the main product of hydrolysis. We also observe a second long-term decomposition route for samples stored under dynamic vacuum, where formation of  $\text{BiI}$  whiskers occurs. Overall, our findings emphasize the challenges associated with the surface reactivity of  $\text{BiI}_3$  but also demonstrate that well-ordered  $\text{BiI}_3$  surfaces can be obtained, which indicates that preparation of extended, atomically smooth  $\text{BiI}_3$  monolayers by exfoliation from bulk crystals should be possible.

#### Zusammenfassung

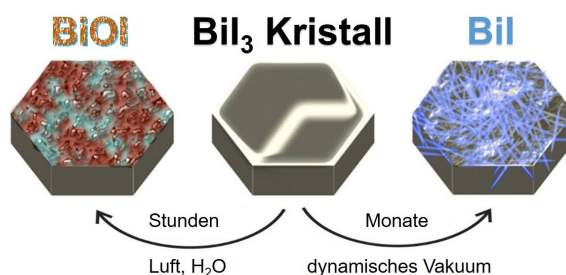
In dieser Arbeit stellen wir eine neue Methode zur Herstellung von millimetergroßen  $\text{BiI}_3$ -Einkristallen vor. Diese Kristalle verwenden wir, um die Oberflächenreaktivität ihrer (001)-Spaltebenen gegenüber verschiedenen Umgebungsbedingungen zu untersuchen. Hierzu verwenden wir die Rasterkraftmikroskopie, um morphologische Veränderungen zu messen. Die gebildeten Spezies werden mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Röntgendiffraktionsmethoden analysiert. Die frisch gespaltenen Proben weisen atomar flache mehrere Mikrometer breite Oberflächenbereiche auf. Es zeigen sich Stufen, die den einzelnen  $\text{BiI}_3$ -Schichten entsprechen.

Innerhalb von wenigen Stunden lässt sich eine Veränderung der Oberfläche beobachten. Durch die Untersuchung von Proben, welche unter verschiedenen Bedingungen gespalten und gelagert wurden, identifizieren wir Wasser als Auslöser für die Veränderungen der Oberflächenmorphologie, während unter Inertgas und trockenem Sauerstoff die Oberfläche intakt bleibt. Langzeitgelagerte Proben lieferten zudem das Ergebnis, dass BiOI das Hauptprodukt der Hydrolyse darstellt. Die Proben, die unter dynamischem Vakuum gelagert wurden, zeigten einen anderen Zersetzungsweg bei dem es zur Bildung von BiI-Nadeln kommt. Insgesamt zeigen unsere Ergebnisse die Herausforderungen, die mit der Oberflächenreaktivität von BiI<sub>3</sub> verbunden sind, zeigen aber auch, dass gut geordnete BiI<sub>3</sub>-Oberflächen erhalten werden können, was darauf hindeutet, dass die Herstellung von ausgedehnten, atomar glatten BiI<sub>3</sub>-Monolagen durch Exfoliation aus Einkristallen möglich sein sollte.

### Eigener Anteil

Zu Beginn dieses Themas stand die solvothermale Syntheseplanung und -durchführung. Nachdem es mir gelungen war, millimetergroße Kristalle darzustellen, zu isolieren und aufzureinigen, ging es im Folgenden darum, diese Kristalle mechanisch zu exfolieren. Ich testete sowohl die Methode, bei der die zu exfolierende Probe zwischen zwei Klebebandstreifen exfoliert wird, als auch die, bei der ein Kristall auf einem Trägermaterial fixiert wird und anschließend mittels Klebeband exfoliert wird. Beide Methoden erwiesen sich bei den BiI<sub>3</sub>-Kristallen als zielführend.

Im Anschluss daran führte ich PXRD-Messungen der gemörserten Proben, lichtmikroskopische Aufnahmen und SEM-Messungen an frisch exfolierten Proben durch. Die Auswertung dieser Messungen erfolgte durch mich. In Zusammenarbeit mit Dr. Andrea Huttner führte ich AFM-Messungen durch. Hierbei beobachteten wir, dass die Probenoberfläche nach kurzer Zeit (wenige Stunden) Veränderungen aufwies. In Abbildung 3.1 ist eine Übersicht über die Zersetzungsprozesse an der BiI<sub>3</sub>-Oberfläche gezeigt, welche an die Table of contents (TOC) Grafik aus der Publikation angelehnt ist.



**Abbildung 3.1:** Übersicht über die Zersetzungsprozesse an der BiI<sub>3</sub>-Oberfläche.

Daraufhin beschäftigte ich mich mit der Optimierung des Exfoliationsprozesses sowie der Testung verschiedener Lagerungsbedingungen.

Das Manuskript wurde durch Dr. Johanna Heine, Prof. Dr. Gregor Witte, Dr. Andrea Huttner und mich verfasst.



## Chemical Surface Reactivity and Morphological Changes of Bismuth Triiodide ( $\text{BiI}_3$ ) under Different Environmental Conditions

Bettina Wagner,<sup>‡</sup> Andrea Huttner,<sup>‡</sup> Daniel Bischof, Annikka Engel, Gregor Witte,<sup>\*</sup> and Johanna Heine<sup>\*</sup>

Cite This: *Langmuir* 2020, 36, 6458–6464

Read Online

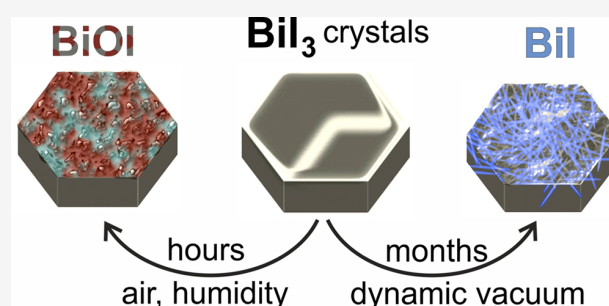
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** Layered metal halides like  $\text{BiI}_3$  are of current interest in connection with both 2D materials and photovoltaics. Here, we present a facile new method for the preparation of millimeter-sized  $\text{BiI}_3$  single crystals. We use these crystals to study the surface reactivity of their (001) cleavage planes toward various environmental conditions by measuring morphological changes using atomic force microscopy and analyzing the formed species by means of X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction methods. We find that freshly cleaved samples show atomically flat surface regions extending over several micrometers and reveal steps corresponding to single  $\text{BiI}_3$  layers. However, we also find that the surface deteriorates in air on a time scale of hours. By studying samples cleaved and stored under different conditions, we identify water as the agent initiating the changes in surface morphology, while under inert gas and dry oxygen, the surface stays intact. On the basis of the analysis of deteriorated long-term-stored samples we identify  $\text{BiOI}$  as the main product of hydrolysis. We also observe a second long-term decomposition route for samples stored under dynamic vacuum, where formation of  $\text{BiI}$  whiskers occurs. Overall, our findings emphasize the challenges associated with the surface reactivity of  $\text{BiI}_3$  but also demonstrate that well-ordered  $\text{BiI}_3$  surfaces can be obtained, which indicates that preparation of extended, atomically smooth  $\text{BiI}_3$  monolayers by exfoliation from bulk crystals should be possible.



### INTRODUCTION

Crystalline materials consisting of van der Waals-bound layers and referred to as 2D materials have attracted tremendous scientific interest because of their unique and fascinating physical properties due to the confinement of electronic states to these layers. After the ground-breaking first study on single graphene sheets,<sup>1</sup> the field has grown rapidly; meanwhile, numerous new classes of 2D materials have been identified, which exhibit rather different electronic properties, ranging from insulators to semiconductors and metals.<sup>2–5</sup> One of the present aims is the controlled stacking of different 2D materials in order to tailor the optoelectronic properties of heterostructures, which may lead to new device applications.<sup>6</sup>

Triggered by the extensive search for new 2D materials, several layered materials that have been known for a long time have been revisited. One example is the well-known metal halide bismuth(III) iodide  $\text{BiI}_3$  that is composed of honeycomb layers of edge-sharing  $\text{BiI}_6$  octahedra stabilized only by van der Waals interactions between individual layers.<sup>7</sup>  $\text{BiI}_3$  was prepared as early as 1839<sup>8</sup> and can typically be synthesized either by precipitation from solution<sup>9</sup> or directly from the elements.<sup>10</sup>  $\text{BiI}_3$  is a semiconductor with an optical band gap of 1.7 eV<sup>11</sup> and a high resistivity in the  $10^8$ – $10^{11}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  range.<sup>12</sup> Due to its high density of 5.8 g/cm<sup>3</sup><sup>10</sup> and the high atomic number of its constituent elements, it has been tested for X-ray detection.<sup>13,14</sup> More recently, it has also been investigated as a

nontoxic alternative to lead halide perovskites such as  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ <sup>15</sup> as an absorber material in photovoltaics.<sup>16–21</sup>

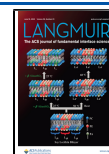
Its low sublimation temperature starting at 90–130 °C allows easy deposition of polycrystalline thin films.<sup>22</sup> Vapor transport can also be used to grow single crystals;<sup>23</sup> however, caution is advised to avoid decomposition into  $\text{BiI}$  and  $\text{I}_2$ , which occurs at elevated temperatures.<sup>24,25</sup> Large single crystals have been obtained by more elaborate methods such as the Bridgman technique.<sup>26</sup>

Computational studies indicate that exfoliation should be well achievable and that  $\text{BiI}_3$  monolayers and heterostructures with graphene or  $\text{SbI}_3$  show promising properties with regard to photovoltaics or photocatalytic water splitting.<sup>27–30</sup> Indeed, recent studies demonstrated the application of  $\text{BiI}_3$  nanocrystals as photodetectors<sup>31,32</sup> and pressure sensors<sup>33</sup> and showed that van der Waals heterostructures with graphene<sup>34</sup> or  $\text{WSe}_2$ <sup>35</sup> can be fabricated. However, observation of mono- and few-

Received: March 16, 2020

Revised: May 6, 2020

Published: May 21, 2020



layer  $\text{BiI}_3$  sheets has remained rare and is often restricted to the nanometer size regime,<sup>36,37</sup> which underlines the need for simple preparation methods of sufficiently large starting crystals to obtain large flakes by exfoliation. Another important aspect is the chemical stability of the exfoliated surfaces or films at ambient conditions. This point has received less attention in the case of  $\text{BiI}_3$  despite its known reactivity: As a Lewis acid,  $\text{BiI}_3$  is prone toward adduct formation with Lewis bases, such as pyridine<sup>38</sup> or even commonly used polar solvent molecules,<sup>39</sup> and easily adds additional iodide ions forming iodo bismuthates like  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .<sup>40</sup>  $\text{BiI}_3$  can also be hydrolyzed to  $\text{BiOI}$  in aqueous solution,<sup>41</sup> a process that is suppressed by the presence of an additional iodide ion source such as  $\text{HI}$ .<sup>42</sup>  $\text{BiOI}$  is also obtained when  $\text{BiI}_3$  is evaporated in a stream of pure oxygen.<sup>43</sup>  $\text{BiOI}$  itself is a layered semiconductor and has been applied both in photocatalysis<sup>44</sup> as well as in photovoltaics.<sup>45</sup>

In this study, we present a simple preparation technique capable of producing millimeter-sized  $\text{BiI}_3$  single crystals. Combining atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), and synchrotron-based X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), we examine the morphology, crystalline structure, and reactivity of exfoliated  $\text{BiI}_3$  surfaces and their temporal evolution upon storage under different conditions, revealing and elucidating rapid, significant changes under ambient conditions.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Single-Crystal Growth of  $\text{BiI}_3$ .** Single-crystal growth of  $\text{BiI}_3$  was carried out by solvothermal recrystallization of microcrystalline  $\text{BiI}_3$  powders obtained by the precipitation method.<sup>9</sup> A mixture of  $\text{BiI}_3$  (440 mg, 0.75 mmol) with 0.8 mL of  $\text{HI}$  (20%, stabilized with 1.5% hypophosphoric acid) was sealed in a Teflon-inlayed steel autoclave. The reaction vessel was heated to 160 °C within 5 h, held at that temperature for 96 h, and then cooled to room temperature over 72 h. Dark gray crystals in the form of hexagonal plates were isolated. The crystals were washed with 5 mL of ice-cold ethanol and 5 mL of diethyl ether, dried in vacuum, and stored under an argon atmosphere until further use.

**Sample Preparation.**  $\text{BiI}_3$  single crystals were cleaved using two different methods. In method A, crystals were placed on an adhesive carbon tape; then a piece of scotch tape was placed on top and peeled off along with a thick layer of  $\text{BiI}_3$  from the top of the crystal. In method B, crystals were placed on a piece of scotch tape and the tape was folded over so the adhesive sides were firmly attached to each other. Then the two pieces of tape were pulled apart again, typically splitting the crystal along the middle. Both methods yielded mirror-like surfaces that were then investigated further (see below). To study changes of the surface morphology under specific conditions, we exfoliated  $\text{BiI}_3$  single crystals using method B in an Ar-filled glovebox ( $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm) and transferred the crystals into Schlenk vessels. One vessel was connected to a second vessel filled with 10 mL of degassed  $\text{H}_2\text{O}$  via a glass adapter piece, creating an  $\text{O}_2$ -free, high-humidity atmosphere. A vessel with a second sample was purged with dry  $\text{O}_2$ . Both samples were stored for 2 weeks, removed from their respective vessels, and immediately brought into the AFM instrument.

**Sample Characterization.** The morphology of the sample surfaces was characterized by atomic force microscopy (Agilent SPM 5500), operated at room temperature in tapping mode using MikroMasch cantilevers with a tip radius of 7 nm and a spring constant of 40 N/m ( $f_{\text{res}} = 325$  kHz). The AFM scanner is placed in an environmental chamber allowing measurements under either ambient conditions or specific atmospheres (argon or high humidity). All AFM data was processed and visualized using SPIP 5.1.5 software (Image Metrology). Complementary, the samples were characterized by means of optical microscopy (Nikon Eclipse LV) and scanning electron microscopy (SEM, TESCAN).

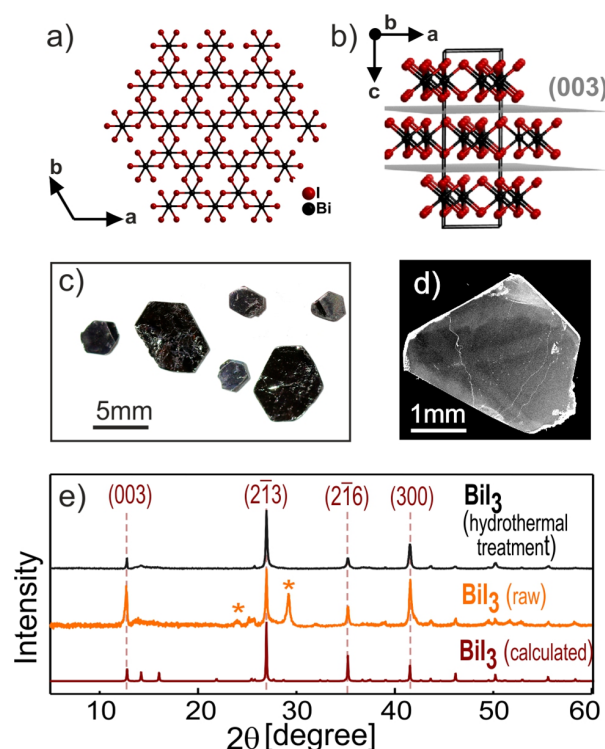
The crystalline phase and orientation of the crystal surfaces were characterized by X-ray diffraction. Powder patterns were recorded on a STADI MP (STOE) powder diffractometer at room temperature in transmission mode, while the specular diffractograms were recorded with a Bruker D8 Discover diffractometer. Both instruments used monochromatized  $\text{Cu K}\alpha 1$  radiation with  $\lambda = 1.54056$  Å. Elemental analysis via X-ray fluorescence (XRF) was conducted on a Tornado M4 spectrometer (Bruker).

The high-resolution XPS measurements were performed at the HEGM dipole beamline of the synchrotron storage ring BESSY II of the Helmholtz Center Berlin (Germany). All XPS spectra were recorded at an incident angle of 45° and normal electron emission using a hemispherical electron energy analyzer (Scienta R3000) and a pass energy of 50 eV. Depending on the studied emission line ( $\text{Bi } 4f$ ,  $\text{O } 1s$ , or  $\text{I } 3d_{5/2}$ ) synchrotron photon energies between 500 and 750 eV were chosen such that the detected photoelectrons have similar kinetic energies and thus a comparable probe depth. To provide a precise energy calibration, all photoemission binding energies have been referenced to the characteristic  $\text{Au } 4f_{7/2}$  peak ( $E_B = 84.0$  eV), which has been measured simultaneously.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Hydrothermal Single-Crystal Growth of  $\text{BiI}_3$ .** We present a simple hydrothermal growth strategy that yields millimeter-sized  $\text{BiI}_3$  crystals (Figure 1c) with thicknesses of 0.5–2 mm.

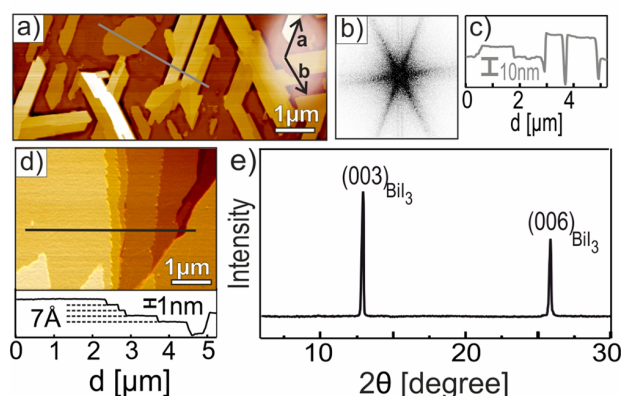
Figure 1 shows the crystal structure of  $\text{BiI}_3$  (Figure 1a and 1b), optical and SEM micrographs of representative single



**Figure 1.** Single-crystal structure of  $\text{BiI}_3$ , showing (a) the honeycomb-like structure of the individual layers and (b) the unit cell and stacking sequence with the (003) plane marked in gray. (c) Photograph of nonexfoliated  $\text{BiI}_3$  crystals. (d) SEM micrograph of an exfoliated crystal. (e) Powder diffractograms of the raw product and mortared  $\text{BiI}_3$  crystals obtained by hydrothermal treatment, which are compared with calculated diffractograms (bottom curve). Major reflections of side phases ( $\text{BiOI}$ ,  $\text{I}_2$ ) in the raw product are marked with an asterisk.

crystals obtained by this method (Figure 1c and 1d), and corresponding powder diffractograms of BiI<sub>3</sub> before and after hydrothermal treatment (Figure 1e). The close agreement of the measured powder diffractograms of mortared crystals and the calculated powder patterns show high-grade purity of the BiI<sub>3</sub> crystals. Notably, the additional X-ray reflections, which are found in the powder pattern of the starting material (marked by asterisks Figure 1e) and are attributed to contaminations, are absent.

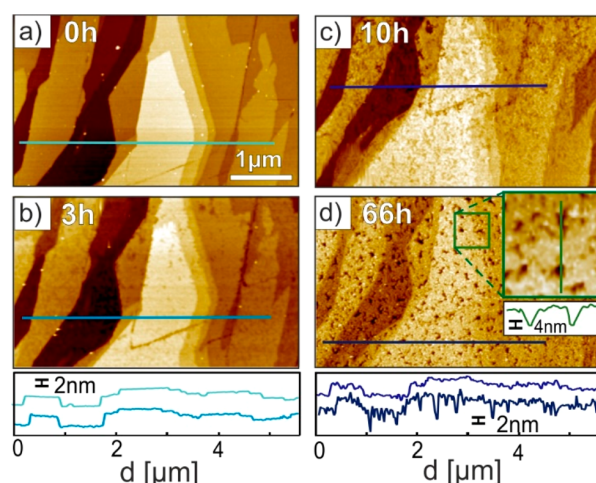
**BiI<sub>3</sub> Surface Morphology.** Crystals obtained by the hydrothermal method can be easily cleaved along the (001)<sub>BiI<sub>3</sub></sub> basal plane. Depending on the cleavage method (cf. Experimental Section), different surface morphologies are observed. Method A yields surfaces that are decorated with micrometer-sized hexagonally shaped flakes/adislands whose edges are azimuthally well aligned along the *a* and *b* axes of BiI<sub>3</sub>, which are running parallel to the side faces of the single crystals (Figure 2a–c). Method B, on the other hand, produces



**Figure 2.** (a) AFM micrograph of a freshly cleaved BiI<sub>3</sub> crystal (method A) together with (b) azimuthal analysis of the side edges of the adislands and (c) line scan across such adislands showing the presence of micrometer-sized atomically flat regions. (d) AFM micrograph of a freshly cleaved BiI<sub>3</sub> crystal (method B), which exhibits characteristic surface step heights of 7 Å as shown by the corresponding line scan (bottom). (e) Specular X-ray diffractogram of the exfoliated BiI<sub>3</sub> crystal shown in d.

larger, locally atomically flat regions extending over more than 5 μm. The flat terraces are separated by distinct steps with a height of about 7 Å, corresponding to the BiI<sub>3</sub> interlayer spacing  $d_{(001)} = 6.91$  Å (Figure 2d). Specular X-rays diffractograms (Figure 2e) of the crystals confirm this cleavage plane assignment, where due to the rhombohedral crystal system only the allowed (0 0 3*n*) reflections are observed. The different surface morphology obtained for both cleavage methods may be attributed to slightly different forces acting upon cleavage and demonstrates that the resulting surface roughness depends also on the actual cleavage procedure. However, the presence of monolayer steps on the exfoliated surfaces suggests that well-defined BiI<sub>3</sub> monolayer flakes might be prepared via simple stamp transfer methods.<sup>46</sup>

**Environment-Dependent Surface Reactions.** During our investigation of the exfoliated BiI<sub>3</sub> crystals, we observed distinct changes of their surface morphology, on a time scale of hours, as demonstrated by the time-dependent series of AFM micrographs shown in Figure 3. A detailed examination of this aging effect showed that the morphology changes from initially



**Figure 3.** Series of AFM micrographs showing the temporal evolution of the surface morphology of an exfoliated BiI<sub>3</sub> crystal upon storage at ambient conditions (a–d: 0–66 h), together with corresponding line scans.

smooth surfaces immediately after exfoliation to rougher surfaces exhibiting a large number of depressions with a depth of up to 10 nm. Notably, formation of such depressions starts on the previously smooth BiI<sub>3</sub> terraces and not at step edges. We note further that the decomposition process is not unique to our preparation method for BiI<sub>3</sub> single crystals, as the vapor-transport-grown specimen shows the same behavior (cf. SI, Figure S1).

To identify the chemical agent responsible for the decomposition process, we stored freshly cleaved BiI<sub>3</sub> crystals under different atmospheric conditions for several days. Figure 4 compares the resulting surface morphologies. It shows that under dry argon, neither surface decomposition nor alterations due to repeated AFM scanning are observed. From the known reactivity of BiI<sub>3</sub> in aqueous solution and at higher temperatures in an oxygen stream, both H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> could be the responsible agent for producing BiOI, as shown in Scheme 1.

#### Scheme 1. Known Reactions of BiI<sub>3</sub> with H<sub>2</sub>O<sup>41</sup> and O<sub>2</sub><sup>43a</sup>

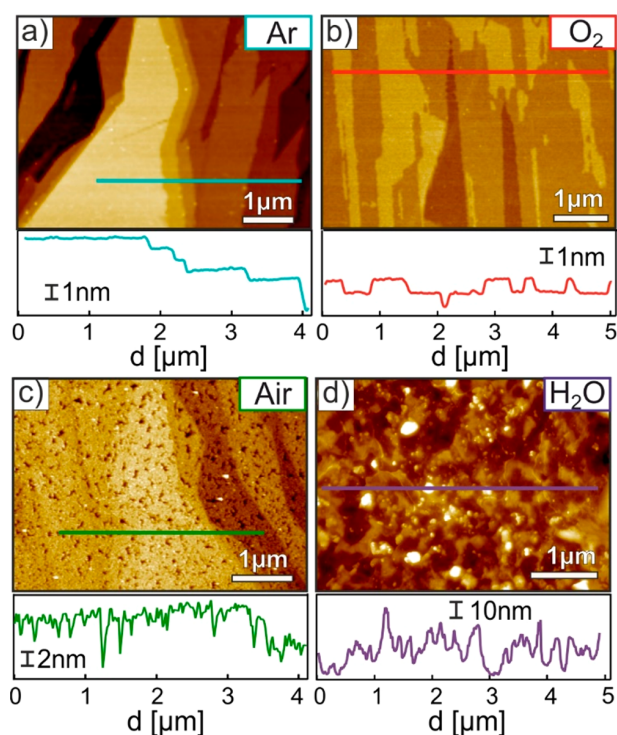


<sup>a</sup>Note that reaction 1 occurs in solution and reaction 2 is reported to proceed at elevated temperatures, at 290 °C and above.

To allow a distinction, we stored cleaved BiI<sub>3</sub> crystals both under dry O<sub>2</sub> and in a humid but O<sub>2</sub>-free atmosphere. The sample stored under O<sub>2</sub> maintained a smooth surface morphology (Figure 4b). By contrast, the sample stored under humid conditions showed significant deterioration of its surface morphology. This effect is even more pronounced than for sample stored in air, yielding surfaces with much larger roughness (Figure 4c and 4d). A similar observation can be made when a sample is kept in a high-humidity environment AFM chamber, where the roughening of the surface morphology can be tracked over time (cf. SI, Figure S2).

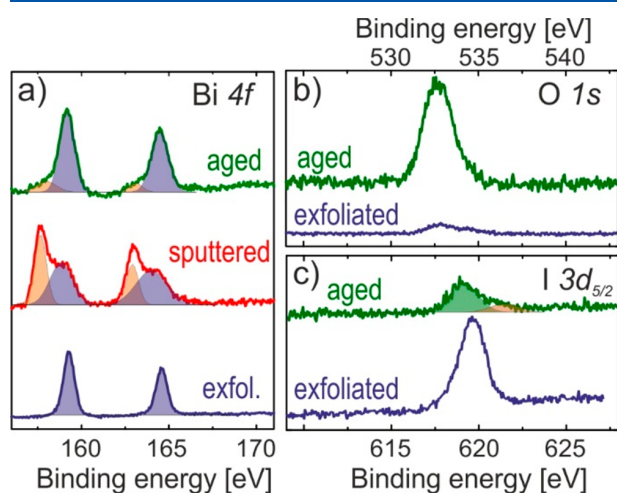
To examine these surface reactions in more detail and to check whether bismuth oxyiodide is actually formed, the differently treated samples were analyzed by high-resolution synchrotron-based XPS measurements, which are summarized





**Figure 4.** AFM micrographs of  $\text{BiI}_3$  crystals stored at different atmospheres for several days: (a) Ar (28 h), (b) dry  $\text{O}_2$  (336 h), (c) ambient conditions (66 h), and (d)  $\text{O}_2$ -free  $\text{H}_2\text{O}$  (336 h).

in Figure 5. A freshly exfoliated  $\text{BiI}_3$  crystal served as the reference sample, which exhibits characteristic  $\text{Bi } 4f_{7/2}$  and  $\text{I}$

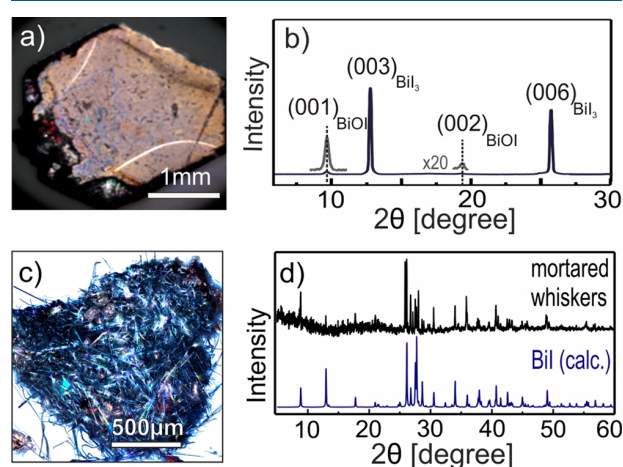


**Figure 5.** High-resolution X-ray photoemission spectra of the (a)  $\text{Bi } 4f$ , (b)  $\text{O } 1s$ , and (c)  $\text{I } 3d_{5/2}$  regions of differently treated  $\text{BiI}_3$  samples: freshly exfoliated crystal (blue curve), aged in  $\text{O}_2$ -free humidity for (14 days) (green curve), and crystal sputtered in vacuum (red curve).

$3d_{5/2}$  peaks (blue curves) with binding energies of 159.3 and 619.8 eV, respectively, that are in close agreement with literature data.<sup>47</sup> In addition, the sample shows only a very small oxygen peak (cf. Figure 5b), presumably caused by exposure to air during sample mounting. We note that attempts to further clean  $\text{BiI}_3$  samples in situ by  $\text{Ar}^+$  ion sputtering ( $E = 700$  eV) or heating ( $\sim 500$  K) cause a notable

iodine reduction at the surface that is attributed to the larger sputtering rate and greater volatility of the lighter iodine. At the same time, this reduced species exhibits a  $\text{Bi } 4f_{7/2}$  peak with a lower binding energy of 157.5 eV (cf. Figure 5a, orange filled peak in red curve), which is in line with previous reports.<sup>47,48</sup> By contrast, the XPS data of a  $\text{BiI}_3$  sample that was aged in  $\text{O}_2$ -free humid atmosphere for 14 days (green curves) reveals a distinct oxygen peak (cf. Figure 5b) as well as a distinctly reduced iodine signal (relative to the Bi signal, Figure 5c). Interestingly, only a very weak shoulder is found at lower binding energies of the Bi  $4f$  signal (marked orange), hence corroborating our finding that extended exposure to humidity essentially causes formation of bismuth oxyiodide.

Since several bismuth oxyiodide species have been reported in the literature,<sup>49</sup> XRD measurements were applied to identify the specific phases that are formed in this surface reaction. Figure 6a and 6b shows a photograph and a specular XRD scan



**Figure 6.** (a) Photograph of a  $\text{BiI}_3$  crystal that was stored after cleavage for about 1 year in air. (b) Corresponding specular X-ray diffractogram showing the presence of  $\text{BiOI}$ . (c) Photograph of a  $\text{BiI}_3$  single crystal stored under dynamic vacuum for 12 months, revealing formation of distinct whiskers. (d) Powder diffractogram of mortared whiskers that is compared with a simulated powder diffractogram of  $\text{BiI}$ .

for a sample that had been aged in air for an extended time of about 1 year. Compared to the freshly cleaved sample, an additional reflection appears, which is clearly identified as  $\text{BiOI}$  based on a comparison with known powder diffractograms (cf. SI, Figure S3).

We also recorded specular XRD scans at earlier stages of the decomposition process, e.g., for the sample shown in Figure 4c and 4d, but could only observe reflections from  $\text{BiI}_3$ , indicating that initially an amorphous layer of decomposition products is formed, which needs sufficient time to crystallize, yielding a polycrystalline  $\text{BiOI}$  layer. The XRD scan shows that the formed  $\text{BiOI}$  adlayer is (001) oriented. This behavior can be well understood when considering that both  $\text{BiI}_3$  and  $\text{BiOI}$  form iodine-terminated layers in their crystalline phase (cf. SI Figure S4). The higher efficiency of the decomposition process under high humidity can be attributed to an increased thickness of the adsorbed water layer as observed for other inorganic material surfaces.<sup>50</sup> On  $\text{BiI}_3$ , some of the hydriodic acid produced during hydrolysis may be solvated by the thicker water layer, staying in close contact with the surface to allow a

partial back reaction from BiOI to BiI<sub>3</sub> and thus formation of deeper grooves. Overall, these observations confirm that a hydrolysis process and not an oxidation process takes place on the surface of BiI<sub>3</sub> crystals.

During our long-time investigations of BiI<sub>3</sub> crystals, we also observed a significant change in the crystal surface morphology when exfoliated crystals were stored under dynamic vacuum in a desiccator charged with silica gel as drying agent for several months. As shown in Figure 6c and 6d, the sample surface became covered with long, lustrous whiskers, which were subsequently identified as BiI<sup>51,52</sup> based on  $\mu$ -XRF and powder diffraction (cf. also Figure S5). In contrast, crystals stored in a plastic sample box in the Ar-filled glovebox showed no such macroscopic changes over time. We trace this difference in reactivity to the application of a dynamic vacuum during storage in the desiccator: Typically, the decomposition reaction of BiI<sub>3</sub> into BiI and I<sub>2</sub> has been found to occur at elevated temperatures.<sup>25</sup> Our observation indicates that continuous removal of I<sub>2</sub> as the most volatile component in the reaction system can lead to formation of significant amounts of BiI on the surface of BiI<sub>3</sub> crystals already at room temperature, albeit on a time scale of months. This is consistent with the observation that no BiI forms when BiI<sub>3</sub> crystals are stored in a tightly closed sample box under exclusion of humidity (i.e., under argon atmosphere), where the initial gas-phase equilibrium between BiI<sub>3</sub>, BiI, and I<sub>2</sub> above the crystal surface remains undisturbed.

Generally, all three species are noticeably volatile even at comparatively low temperatures, so that crystal growth of BiI via a short-range gas-phase transport reaction is initially somewhat unexpected but can be well explained by the specific reaction conditions and the very long reaction time.

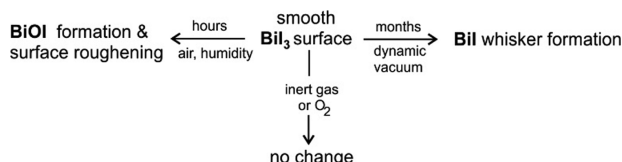
Overall, our results show that BiI<sub>3</sub> is more reactive than typically anticipated. While some researchers have mentioned and even used formation of BiOI on the surface of BiI<sub>3</sub>,<sup>18</sup> the amorphous nature of the initial decomposition products appears to have obscured the hydrolysis process in many cases and BiI<sub>3</sub> has often been treated as entirely air stable.<sup>53</sup> Depending on the intended application, the presence of a thin BiOI layer at the surface of BiI<sub>3</sub> crystals, thin films, or nanoparticles may be beneficial.<sup>54–56</sup> However, its presence should be taken into account or avoided by working under strictly water-free conditions. With regard to 2D material applications of BiI<sub>3</sub> mono- and multilayers, it appears necessary to adapt processing and encapsulation methods from other sensitive compounds like black phosphorus.<sup>57</sup>

## CONCLUSIONS

In this study, we introduced a new hydrothermal method to obtain millimeter-sized BiI<sub>3</sub> single crystals. We investigated the surface morphology of freshly cleaved BiI<sub>3</sub> crystals with atomic force microscopy and found micrometer-sized, atomically flat regions and step sizes corresponding to the height of BiI<sub>3</sub> monolayers. However, we also found rapid changes in the surface morphology over time. From storage experiments under different conditions, we conclude that water induces these changes. In contrast, BiI<sub>3</sub> surfaces remain pristine when stored under inert gas or dry oxygen. On the basis of our long-term experiments we identified BiOI as the end product of a hydrolysis process. Since this hydrolysis is limited to near surface regions, this hampers complete decomposition of entire BiI<sub>3</sub> crystals into BiOI upon storage in air.

We also find that long-term storage of exfoliated BiI<sub>3</sub> crystals under dynamic vacuum causes a structural change and results in formation of BiI whiskers on a time scale of months. Our results, summarized in Scheme 2, highlight that if caution is exercised to avoid humidity, harvesting of large BiI<sub>3</sub> monolayers or few layers from cleaved crystal surfaces should be possible.

### Scheme 2. Summary of BiI<sub>3</sub> Surface Changes at Room Temperature under Different Conditions



## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.0c00740>.

Additional AFM micrographs of surface morphology changes of vapor-transport-grown BiI<sub>3</sub> crystals in air and hydrothermally grown BiI<sub>3</sub> crystals under high humidity; summary of all powder diffractograms in the study; comparison of the crystal structures of BiI<sub>3</sub> and BiOI; crystal structure of  $\alpha$ -BiI (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

**Gregor Witte** – Department of Physics and Materials Sciences Center, Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany; [orcid.org/0000-0003-2237-0953](https://orcid.org/0000-0003-2237-0953); Email: [gregor.witte@physik.uni-marburg.de](mailto:gregor.witte@physik.uni-marburg.de)

**Johanna Heine** – Department of Chemistry and Material Sciences Center, Philipps-Universität Marburg, 35043 Marburg, Germany; [orcid.org/0000-0002-6795-5288](https://orcid.org/0000-0002-6795-5288); Email: [johanna.heine@chemie.uni-marburg.de](mailto:johanna.heine@chemie.uni-marburg.de)

### Authors

**Bettina Wagner** – Department of Chemistry and Material Sciences Center, Philipps-Universität Marburg, 35043 Marburg, Germany

**Andrea Huttner** – Department of Physics and Materials Sciences Center, Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany; [orcid.org/0000-0002-7441-077X](https://orcid.org/0000-0002-7441-077X)

**Daniel Bischof** – Department of Physics and Materials Sciences Center, Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany

**Annikka Engel** – Department of Chemistry and Material Sciences Center, Philipps-Universität Marburg, 35043 Marburg, Germany

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.langmuir.0c00740>

### Author Contributions

<sup>‡</sup>B.W. and A.H.: These authors contributed equally. The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge support from the German Science Foundation (DFG) in the framework of the collaborative research center "Structure and Dynamics of Internal Interfaces" (SFB 1083, TP A2, A11) and thank the Helmholtz Center Berlin (electron storage ring BESSY II) for provision of synchrotron radiation at the beamline HE-SGM. A.H. acknowledges support by the Friedrich-Ebert-Stiftung. J.H. thanks Prof. Stefanie Dehnen for her constant support. We thank Dr. Frank Noll for his help with SEM measurements.

## ■ REFERENCES

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (2) Butler, S. Z.; Hollen, S. M.; Cao, L. Y.; Cui, Y.; Gupta, J. A.; Gutierrez, H. R.; Heinz, T. F.; Hong, S. S.; Huang, J.; Ismach, A. F.; Johnston-Halperin, E.; Kuno, M.; Plashnitsa, V. V.; Robinson, R. D.; Ruoff, R. S.; Salahuddin, S.; Shan, J.; Shi, L.; Spencer, M. G.; Terrones, M.; Windl, W.; Goldberger, J. E. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2898–2926.
- (3) Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 992–1005.
- (4) Bhimanapati, G. R.; Lin, Z.; Meunier, V.; Jung, Y.; Cha, J.; Das, S.; Xiao, D.; Son, Y.; Strano, M. S.; Cooper, V. R.; Liang, L.; Louie, S. G.; Ringe, E.; Zhou, W.; Kim, S. S.; Naik, R. R.; Sumpter, B. G.; Terrones, H.; Xia, F.; Wang, Y.; Zhu, J.; Akinwande, D.; Alem, N.; Schuller, J. A.; Schaak, R. E.; Terrones, M.; Robinson, J. A. Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene. *ACS Nano* **2015**, *9*, 11509–11539.
- (5) Tan, C.; Cao, X. H.; Wu, X. J.; He, O. Y.; Yang, J.; Zhang, X.; Chen, J.; Zhao, W.; Han, S. K.; Nam, G. H.; Sindoro, M.; Zhang, H. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6225–6331.
- (6) Novoselov, K. S.; Mishchenko, A.; Carvalho, A.; Castro Neto, A. H. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science* **2016**, *353*, aac9439.
- (7) Brækken, H. Die Kristallstruktur der Trijodide von Arsen, Antimon und Wismut. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1930**, *74*, 67–72.
- (8) Rammelsberg, C. Ueber die Verbindungen der Iodmetalle mit Ammoniak. *Ann. Phys.* **1839**, *124*, 151–184.
- (9) Dönges, E. Über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. I. Über Thiohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *263*, 112–132.
- (10) Ruck, M. Darstellung und Kristallstruktur von fehlordnungs-freiem Bismuttrijodid. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1995**, *210*, 650–655.
- (11) Podraza, N. J.; Qiu, W.; Hinojosa, B. B.; Motyka, M. A.; Phillpot, S. R.; Baciak, J. E.; Trolier-McKinstry, S.; Nino, J. C. Band gap and structure of single crystal BiI<sub>3</sub>: Resolving discrepancies in literature. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 033110.
- (12) Han, H.; Hong, M.; Gokhale, S. S.; Sinnott, S. B.; Jordan, K.; Baciak, J. E.; Nino, J. C. Defect Engineering of BiI<sub>3</sub> Single Crystals: Enhanced Electrical and Radiation Performance for Room Temperature Gamma-Ray Detection. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3244–3250.
- (13) Saito, T.; Iwasaki, T.; Kurosawa, S.; Yoshikawa, A.; Den, T. BiI<sub>3</sub> single crystal for room-temperature gamma ray detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2016**, *806*, 395–400.
- (14) Gokhale, S. S.; Han, H.; Baciak, J. E.; Nino, J. C.; Jordan, K. A. Growth, fabrication, and testing of bismuth tri-iodide semiconductor radiation detectors. *Radiat. Meas.* **2015**, *74*, 47–52.
- (15) Jena, A. K.; Kulkarni, A.; Miyasaka, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3036–3103.
- (16) Brandt, R. E.; Kurchin, R. C.; Hoye, R. L. Z.; Poindexter, J. R.; Wilson, M. W. B.; Sulekar, S.; Lenahan, F.; Yen, P. X. T.; Stevanović, V.; Nino, J. C.; Bawendi, M. G.; Buonassisi, T. Investigation of Bismuth Triiodide (BiI<sub>3</sub>) for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4297–4302.
- (17) Lehner, A. J.; Wang, H.; Fabiani, D. H.; Liman, C. D.; Hébert, C.-A.; Perry, E. E.; Wang, M.; Bazan, G. C.; Chabinyc, M. L.; Seshadri, R. Electronic structure and photovoltaic application of BiI<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 131109.
- (18) Hamdeh, U. H.; Nelson, R. D.; Ryan, B. J.; Bhattacharjee, U.; Petrich, J. W.; Panthani, M. G. Solution-Processed BiI<sub>3</sub> Thin Films for Photovoltaic Applications: Improved Carrier Collection via Solvent Annealing. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6567–6574.
- (19) Tiwari, D.; Alibhai, D.; Fermin, D. J. Above 600 mV Open-Circuit Voltage BiI<sub>3</sub> Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1882–1886.
- (20) Williamson, B. W.; Eickemeyer, F. T.; Hillhouse, H. W. Solution-Processed BiI<sub>3</sub> Films with 1.1 eV Quasi-Fermi Level Splitting: The Role of Water, Temperature, and Solvent during Processing. *ACS Omega* **2018**, *3*, 12713–12721.
- (21) Hamdeh, U. H.; Nelson, R. D.; Ryan, B. J.; Panthani, M. G. Effects of Solvent Coordination Strength on the Morphology of Solution-Processed BiI<sub>3</sub> Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13394–13400.
- (22) Takeyama, S.; Watanabe, K.; Ichihara, M.; Suzuki, K.; Miura, N. van der Waals epitaxial growth of thin BiI<sub>3</sub> films on PbI<sub>2</sub> and CdI<sub>2</sub> substrates by a hot wall method. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 2735–2738.
- (23) Nason, D.; Keller, L. The growth and crystallography of bismuth tri-iodide crystals grown by vapor transport. *J. Cryst. Growth* **1995**, *156*, 221–226.
- (24) van Klooster, H. S. Über Wismut-Jodverbindungen. *Z. anorg. Chem.* **1913**, *80*, 104–113.
- (25) Oppermann, H.; Witte, K.; Zacher, K.; Brückner, H. Untersuchungen zum Zersetzungsgleichgewicht BiI<sub>3</sub> ⇌ BiI + I<sub>2</sub> und Transportgleichgewicht 2 Bi + BiI<sub>3</sub> ⇌ 3 BiI. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 83–92.
- (26) Johns, P. M.; Sulekar, S.; Yeo, S.; Baciak, J. E.; Bliss, M.; Nino, J. C. Superheating suppresses structural disorder in layered BiI<sub>3</sub> semiconductors grown by the Bridgman method. *J. Cryst. Growth* **2016**, *433*, 153–159.
- (27) Ma, F.; Zhou, M.; Jiao, Y.; Gao, G.; Gu, Y.; Bilic, A.; Chen, Z.; Du, A. Single Layer Bismuth Iodide: Computational Exploration of Structural, Electrical, Mechanical and Optical Properties. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 17558.
- (28) Zhang, W.-B.; Xiang, L.-J.; Li, H.-B. Theoretical perspective of energy harvesting properties of atomically thin BiI<sub>3</sub>. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 19086–19094.
- (29) Liu, P.; Lu, F.; Wu, M.; Luo, X.; Cheng, Y.; Wang, X.-W.; Wang, W.; Wang, W.-H.; Liu, H.; Cho, K. Electronic structures and band alignments of monolayer metal trihalide semiconductors MX<sub>3</sub>. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 9066–9071.
- (30) Lai, K.; Li, H.; Xu, Y.-K.; Zhang, W.-B.; Dai, J. Achieving a direct band gap and high power conversion efficiency in an SbI<sub>3</sub>/BiI<sub>3</sub> type-II vdW heterostructure via interlayer compression and electric field application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 2619–2627.
- (31) Wei, Q.; Chen, J.; Ding, P.; Shen, B.; Yin, J.; Xu, F.; Xia, Y.; Liu, Z. Synthesis of Easily Transferred 2D Layered BiI<sub>3</sub> Nanoplates for Flexible Visible-Light Photodetectors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 21527–21533.
- (32) Wei, Q.; Wang, Y.; Yin, J.; Xia, Y.; Liu, Z. High-Performance Visible-Light Photodetectors built on 2D-Nanoplate-Assembled Large-Scale BiI<sub>3</sub> Films. *Adv. Electron. Mater.* **2019**, *5*, 1900159.
- (33) Prasad, M. D.; Sangani, L. D. V.; Batabyal, S. K.; Krishna, M. G. Single and twinned plates of 2D layered BiI<sub>3</sub> for use as nanoscale pressure sensors. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 4857–4866.



- (34) Chang, P.-H.; Li, C.-S.; Fu, F.-Y.; Huang, K.-Y.; Chou, A.-S.; Wu, C.-I. Ultrasensitive Photoresponsive Devices Based on Graphene/BiI<sub>3</sub> van der Waals Epitaxial Heterostructures. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800179.
- (35) Li, J.; Guan, X.; Wang, C.; Cheng, H.-C.; Ai, R.; Yao, K.; Chen, P.; Zhang, Z.; Duan, X.; Duan, X. Synthesis of 2D Layered BiI<sub>3</sub> Nanoplates, BiI<sub>3</sub>/WSe<sub>2</sub> van der Waals Heterostructures and Their Electronic, Optoelectronic Properties. *Small* **2017**, *13*, 1701034.
- (36) Heidary, N.; Beyer, A.; Volz, K.; Heine, J. Towards the liquid phase exfoliation of bismuth iodide. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8359–8362.
- (37) Polyakov, A.; Mohseni, K.; Castro, G. R.; Rubio-Zuazo, J.; Zeugner, A.; Isaeva, A.; Chen, Y.-J.; Tusche, C.; Meyerheim, H. L. A bismuth triiodide monosheet on Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(0001). *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 4052.
- (38) James, S. C.; Norman, N. C.; Orpen, A. G. Pyridine adducts of arylbismuth(III) halides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2837–2843.
- (39) Nørby, P.; Jørgensen, M. R. V.; Johnsen, S.; Brummerstedt Iversen, B. Bismuth Iodide Hybrid Organic-Inorganic Crystal Structures and Utilization in Formation of Textured BiI<sub>3</sub> Film. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1389–1394.
- (40) Eckhardt, K.; Bon, V.; Getzschmann, J.; Grothe, J.; Wissner, F. M.; Kaskel, S. Crystallographic insights into (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>): a new lead-free hybrid organic-inorganic material as a potential absorber for photovoltaics. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3058–3060.
- (41) Muir, M. M. P.; Hoffmeister, G. B.; Robbs, C. E. IV.—Contributions from the Laboratory of Gonville and Caius College, Cambridge. No. VII. On bismuth and bismuth compounds. *J. Chem. Soc., Trans.* **1881**, *39*, 21–37.
- (42) Bannister, F. A. The crystal-structure of the bismuth oxyhalides. *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* **1935**, *24*, 49–58.
- (43) Zeng, W.; Li, J.; Feng, L.; Pan, H.; Zhang, X.; Sun, H.; Liu, Z. Synthesis of Large-Area Atomically Thin BiOI Crystals with Highly Sensitive and Controllable Photodetection. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1900129.
- (44) Cheng, H.; Huang, B.; Dai, Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nano-scale* **2014**, *6*, 2009–2026.
- (45) Hoye, R. L. Z.; Lee, L. C.; Kurchin, R. C.; Huq, T. N.; Zhang, K. H. L.; Sponseller, M.; Nienhaus, L.; Brandt, R. E.; Jean, J.; Polizzotti, J. A.; Kursumovic, A.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V.; Stevanovic, V.; Buonassisi, T.; MacManus-Driscoll, J. L. Strongly Enhanced Photovoltaic Performance and Defect Physics of Air-Stable Bismuth Oxyiodide (BiOI). *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702176.
- (46) Castellanos-Gomez, A.; Buscema, M.; Molenaar, R.; Singh, V.; Janssen, L.; van der Zant, H. S. J.; Steele, G. A. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Mater.* **2014**, *1*, 011002.
- (47) Morgan, W. E.; Stec, W. J.; Van Wazer, J. R. Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 953–955.
- (48) Tabatabaei, K.; Lu, H.; Nolan, B. M.; Cen, X.; McCold, C. E.; Zhang, X.; Brutchey, R. L.; van Benthem, K.; Hihath, J.; Kauzlarich, S. M. Bismuth Doping of Germanium Nanocrystals through Colloidal Chemistry. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7353–7363.
- (49) Long, M.; Hu, P.; Wu, H.; Chen, Y.; Tan, B.; Cai, W. Understanding the composition and electronic structure dependent photocatalytic performance of bismuth oxyiodides. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5592–5598.
- (50) Asay, D. B.; Kim, S. H. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16760–16763.
- (51) von Schnering, H. G.; von Benda, H.; Kalveram, C. Wismutmonojodid Bij, eine Verbindung mit Bi0 und Bi(II). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 37–52.
- (52) Weiz, A.; Anh, M. L.; Kaiser, M.; Rasche, B.; Herrmannsdörfer, T.; Doert, T.; Ruck, M. Optimized Synthesis of the Bismuth Subiodides Bi<sub>m</sub>I<sub>4</sub> (m = 4, 14, 16, 18) and the Electronic Properties of Bi<sub>14</sub>I<sub>4</sub> and Bi<sub>18</sub>I<sub>4</sub>. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 5609–5615.
- (53) Qiu, W.; Dudder, G. J.; Zhao, X.; Perry, S. S.; Nino, J. C. Interfacial Reactivity of Au, Pd, and Pt on BiI<sub>3</sub> (001): Implications for Electrode Selection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1910–1917.
- Tabatabaei, K.; Lu, H.; Nolan, B. M.; Cen, X.; McCold, C. E.; Zhang, X.; Brutchey, R. L.; van Benthem, K.; Hihath, J.; Kauzlarich, S. M. Bismuth Doping of Germanium Nanocrystals through Colloidal Chemistry. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7353–7363.
- (54) Boopathi, K. M.; Raman, S.; Mohanraman, R.; Chou, F.-C.; Chen, Y.-Y.; Lee, C.-H.; Chang, F.-C.; Chu, C.-W. Solution-processable bismuth iodide nanosheets as hole transport layers for organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *121*, 35–41.
- (55) Lin, L.; Boopathi, K. M.; Ding, J.; Chu, C. W.; Chang, C. C. NbSe<sub>x</sub> interlayers decrease interfacial recombination in BiI<sub>3</sub>-based hybrid solar cells. *FlatChem* **2017**, *5*, 18–24.
- (56) Coutinho, N. F.; Merlo, R. B.; Borrero, N. F. V.; Marques, F. C. Thermal Evaporated Bismuth Triiodide (BiI<sub>3</sub>) Thin Films for Photovoltaic Applications. *MRS Adv.* **2018**, *3*, 3233–3236.
- (57) Cao, Y.; Mishchenko, A.; Yu, G. L.; Khestanova, E.; Rooney, A. P.; Prestat, E.; Kretinin, A. V.; Blake, P.; Shalom, M. B.; Woods, C.; Chapman, J.; Balakrishnan, G.; Grigorieva, I. V.; Novoselov, K. S.; Piot, B. A.; Potemski, M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Haigh, S. J.; Geim, A. K.; Gorbachev, R. V. Quality Heterostructures from Two-Dimensional Crystals Unstable in Air by Their Assembly in Inert Atmosphere. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4914–4921.

## 3.2 (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> as a Building Block for Halogen Bonded Supramolecular Aggregates

Bettina Wagner, Johanna Heine, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 6, 663-666.

### Abstract

We present the synthesis and characterization of (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> (**1**) and (15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·0.5TIE (**2**), a halogen bonded adduct with tetraiodoethylene (TIE), a typical halogen bond donor. Single crystal structure analysis of **2** suggests a halogen bonding interaction between crown ether complex and TIE. The two compounds' thermal, optical and vibrational properties are investigated in comparison, with differences pointing towards a notable interaction between the two building blocks in **2**. Our results show that crown ether complexes of main group metal halides can be employed as halogen bond acceptors for the synthesis of new supramolecular aggregates.

### Zusammenfassung

In dieser Veröffentlichung zeigen wir die Synthese und die Charakterisierung von den Verbindungen (15-Krone-5)BiI<sub>3</sub> (**1**) und (15-Krone-5)BiI<sub>3</sub>·0,5TIE (**2**). Bei Verbindung **2** handelt es sich um ein halogengebundenes Addukt mit Tetraiodethylen (TIE), einem typischen Halogenbrückendonator.

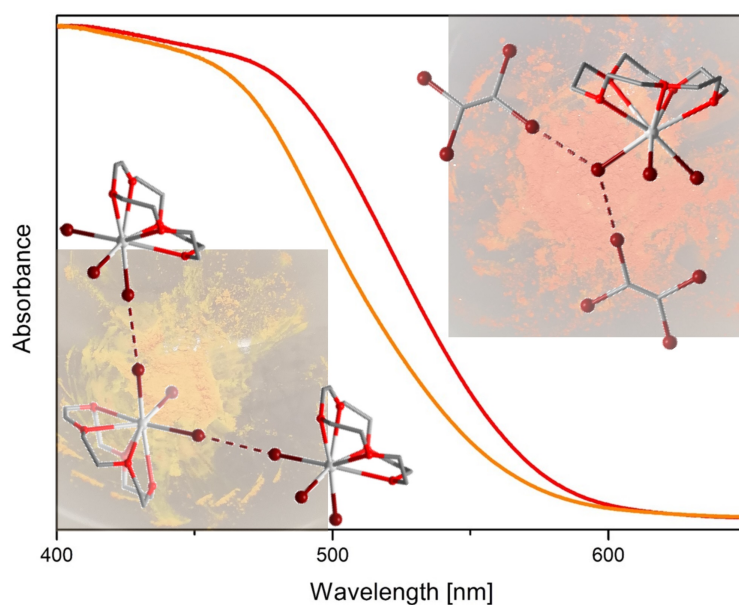
Die Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **2** deutet auf eine Halogenbrücken-Wechselwirkung zwischen dem Kronenetherkomplex und TIE hin. Die thermischen, optischen und schwingungsspektroskopischen Eigenschaften der beiden Verbindungen wurden untersucht, wobei die Unterschiede auf eine bemerkenswerte Wechselwirkung zwischen den beiden Bausteinen in Verbindung **2** hindeuten.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass Kronenetherkomplexe von Hauptgruppenmetallhalogeniden als Halogenbrückenakzeptoren für die Synthese neuer supramolekularer Aggregate eingesetzt werden können.

### Eigener Anteil

Zunächst startete ich mit der Syntheseplanung, -durchführung und der anschließenden Syntheseoptimierung. Die Wahl des Lösungsmittels stellte eine größere Herausforderung dar, da es in vielen Lösungsmitteln lediglich zur Bildung von Verbindung **1** kam. Ebenso musste mit einem Überschuss des TIE gearbeitet werden und die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden spielte eine nicht unerhebliche Rolle. In Abbildung 3.2 ist die Table of contents (TOC) Grafik gezeigt.





**Abbildung 3.2:** Table of contents Grafik aus der Publikation.

Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte durch Dr. Johanna Heine, die anschließende Analytik (PXRD-, UV/Vis- und IR-Messungen sowie lichtmikroskopische Aufnahmen) führte ich durch, ebenso wie die dazugehörigen Auswertungen. Bei allen weiteren Messungen erhielt ich Hilfe von Kollegen, wobei die Auswertungen wiederum durch mich erfolgten. Die TGA-Messungen erfolgten durch Uwe Justus, die Raman-Messungen durch Martin Möbs und  $\mu$ -RFA Messungen durch Dr. Bertram Peters.

Das Manuskript entstand in Zusammenarbeit mit Dr. Johanna Heine.

# (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> as a Building Block for Halogen Bonded Supramolecular Aggregates

Bettina Wagner<sup>[a]</sup> and Johanna Heine<sup>\*[a]</sup>

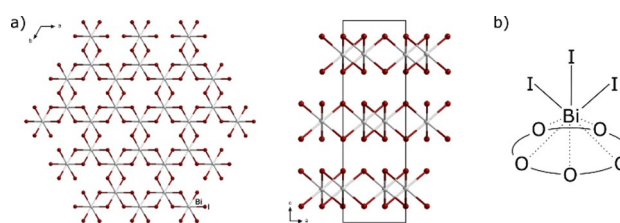
We present the synthesis and characterization of (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> (1) and (15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·0.5TIE (2), a halogen bonded adduct with tetraiodoethylene (TIE), a typical halogen bond donor. Single crystal structure analysis of 2 suggests a halogen bonding interaction between crown ether complex and TIE. The two compounds' thermal, optical and vibrational properties are

investigated in comparison, with differences pointing towards a notable interaction between the two building blocks in 2. Our results show that crown ether complexes of main group metal halides can be employed as halogen bond acceptors for the synthesis of new supramolecular aggregates.

## Introduction

Halogen bonding has emerged as an important interaction in supramolecular chemistry,<sup>[1]</sup> and continues to be of great current interest regarding its theoretical description<sup>[2]</sup> and in fields of application from catalysis<sup>[3]</sup> to material science<sup>[4]</sup> and biochemistry.<sup>[5]</sup> Metal halide complexes can also be used in the construction of supramolecular aggregates involving halogen bonds, serendipitously or by design when halogenated solvents like halomethanes are used,<sup>[6,7]</sup> in many polyhalide compounds<sup>[8–15]</sup> or through addition of typical halogen bond donors like tetraiodoethylene (TIE) or 1,4-diiodotetrafluorobenzene.<sup>[16–19]</sup> A recent example by the Huber group has also shown that the activation of metal halide bonds through halogen bonding is important in homogeneous catalysis.<sup>[20]</sup>

We wanted to use BiI<sub>3</sub>-crown ether complexes as our building block for halogen bonded aggregates in an attempt to find suitable reagents to passivate the surface of BiI<sub>3</sub>. Earlier reports on BiX<sub>3</sub>-crown ether complexes<sup>[21,22]</sup> have shown that in most cases, the crown ether moiety occupied one hemisphere of the Bi<sup>3+</sup> ion, enforcing an arrangement of the halogen atoms that is fairly similar to that found on the (001) facet of BiI<sub>3</sub>,<sup>[23]</sup> as illustrated in Figure 1. Additionally, an earlier work by Meyer and coworkers had provided a first example of such an aggregate in the form of (benzo-15-crown-5)BiI<sub>3</sub>I<sub>2</sub><sup>[24]</sup> and Bock has shown that halogen bonded aggregates with classic



**Figure 1.** a) Crystal structure of BiI<sub>3</sub> along the *c* and *b* axis. b) Sketch of the chemical cut-out of a BiI<sub>3</sub>-crown ether complex.

halogen bond donors like TIE could be obtained, for example as (18-crown-6)PbI<sub>2</sub>·TIE.<sup>[25]</sup>

A search in the Cambridge Crystallographic Database<sup>[26]</sup> reveals that up to now the use of chalcogen-based ligands like crown ethers has been the only way to enforce the trigonal pyramidal shape of BiI<sub>3</sub> in the gas phase<sup>[27]</sup> within a neutral coordination complex.<sup>[28,29]</sup> Here, we present the synthesis, crystal structure and thermal, vibrational and optical properties of (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> (1) in comparison with the halogen bonded adduct (15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·0.5TIE (2).

## Results and Discussion

(15-crown-5)BiI<sub>3</sub> (1) can be obtained by mixing stoichiometric amounts of 15-crown-5 and BiI<sub>3</sub> in solution. (15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·0.5TIE (2) can be obtained under similar conditions, but an excess of TIE has to be used to avoid the concomitant crystallization of 1 and 2.

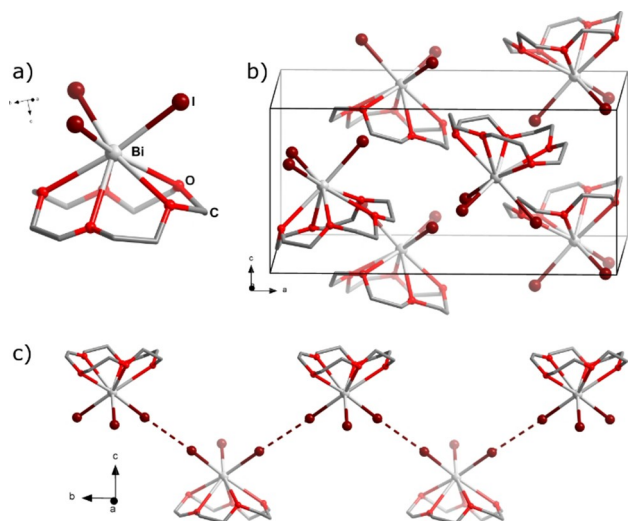
(15-crown-5)BiI<sub>3</sub> (1) crystallizes in the orthorhombic space group *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (No.19) as an inversion twin in the form of irregular orange crystals (see Figure S10). It is isostructural to both the chloride and the bromide analogue.<sup>[21,22]</sup> The molecular structure is shown in Figure 2a. The crown ether moiety is disordered over two positions (see Figure S1). Bi–I and Bi–O bond lengths are in similar ranges as observed in (benzo-15-crown-5)BiI<sub>3</sub>I<sub>2</sub><sup>[24]</sup> (Table 1). Bi–I bond lengths and angles are also similar to those observed on the (001) facet of BiI<sub>3</sub> (Table 1).<sup>[30]</sup>

[a] B. Wagner, Dr. J. Heine

Department of Chemistry and Material Sciences Center  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg, Germany  
E-mail: johanna.heine@chemie.uni-marburg.de

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/zaac.202000422>

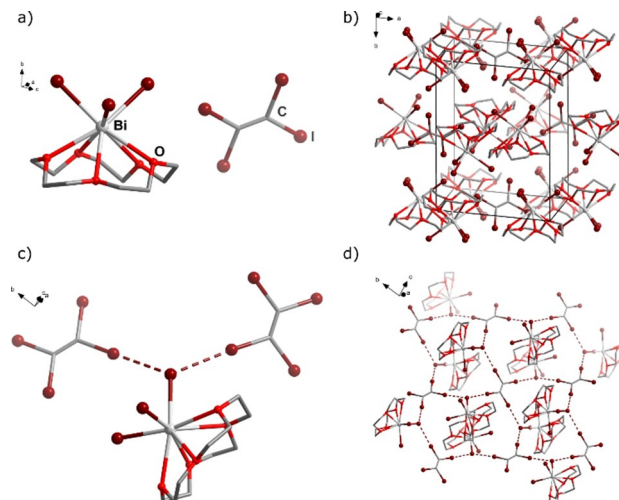
© 2020 The Authors. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.



**Figure 2.** a) Molecular structure of 1. b) Excerpt of the crystal structure of 1 highlighting the packing of the crown ether complexes. c) Iodine-iodine interactions (3.835 Å) in 1, shown as fragmented lines. Hydrogen atoms omitted for clarity. Only one of the two positions of the disordered crown ether molecule shown.

Iodine-iodine interactions below the sum of the van der Waals radii<sup>[31]</sup> can be observed (Figure 2c). They are likely also enforced by the packing (Figure 2b), as the isostructural (15-crown-5)BiCl<sub>3</sub> features the same packing without short Cl...Cl interactions.<sup>[22]</sup>

(15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·0.5TIE (2) crystallizes in the monoclinic space group *P*2<sub>1</sub>/*n* (No.14) in the form of red blocks (see Figure S10). The molecular structure is shown in Figure 3, together with an excerpt of the crystal structure highlighting the packing, details of the halogen donor-acceptor interaction and the ensuing topology of the supramolecular aggregate. Bond lengths in the (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> moiety are similar to 1 (Table 1). C–I bond lengths in the TIE molecule in 2 are slightly longer than those found in the crystal structure of TIE<sup>[28]</sup> (Table 1), in line with expectations upon halogen bond formation. The interactions between the iodine atoms of the bismuth complex and those of the TIE molecule are displayed in Figure 3c, highlighting an arrangement that is typical for halogen bond donor-acceptor interactions.<sup>[33]</sup> As shown in Figure 3d, these interactions connect the two building blocks into a corrugated layer, that can be described as a 4<sup>4</sup>-square net where one of the iodine atoms of the (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> moiety



**Figure 3.** a) Molecular structure of 2. b) Excerpt of the crystal structure of 2 highlighting the packing. c) Iodine-iodine interactions (3.526 and 3.646 Å) in 2, shown as fragmented lines. C–I...I angles are 171.5° and 175.1°, Bi–I...I angles are 119.8° and 119.4°. While these values deviate from the ideal angles of 180° and 90°, the interaction can still be reasonably classified as a type II halogen bond. d) Fragment of the 4<sup>4</sup>-net created by the halogen bonded aggregate. Hydrogen atoms omitted for clarity.

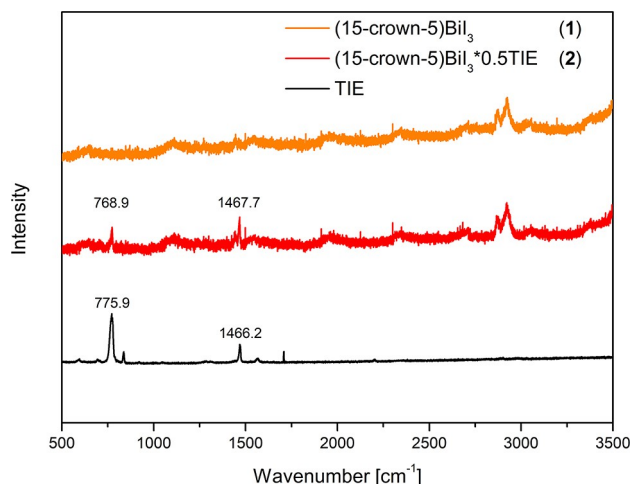
connects individual TIE molecules. As shown in Table 1, intramolecular I...I interactions in 2 are closer than those found in 1, BiI<sub>3</sub> or TIE, but I...I distances are also larger than those found in (benzo-15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·I<sub>2</sub><sup>[24]</sup> suggesting a less pronounced interaction than in the iodine adduct.

1 and 2 show good thermal stability, decomposing at 260 °C and 200 °C, respectively (see Figures S5 and S6). We have also recorded IR- and Raman spectra of 1, 2 and the starting material TIE (see Figures S8 and 4). A comparison of the IR spectra does not allow a clear assessment of changes in the C–I bond strength due to weak, overlapping bands. However, a small shift towards smaller wavenumbers in the C–I band in the Raman spectra suggests that the C–I bond in the TIE molecule becomes weaker in 2, similar to observations made for other halogen bonded aggregates involving TIE as a halogen bond donor.<sup>[34]</sup>

We also investigated the influence of the adduct formation on the optical properties of our compounds. As shown in Figure 5, the onset of absorption is red-shifted for 2 in comparison to 1. This can also be seen in photographs of the

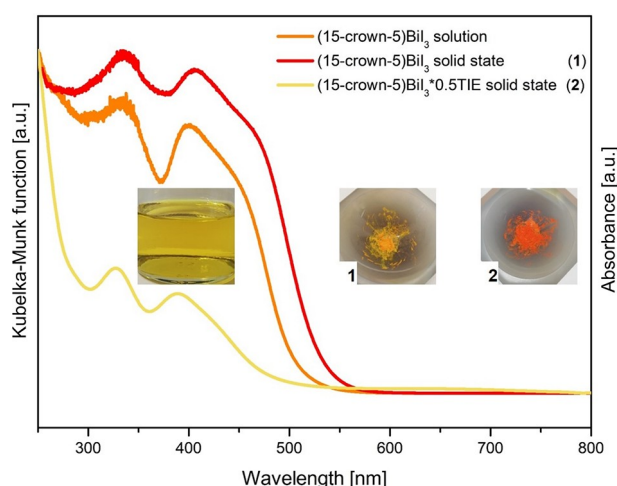
**Table 1.** Comparison of bond lengths and *cis*-angles in 1, 2, (benzo-15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·I<sub>2</sub>,<sup>[24]</sup> BiI<sub>3</sub>,<sup>[30]</sup> and TIE<sup>[32]</sup> (where applicable). I...I entries signify the closest non-bonding intermolecular interaction found.

	Bi–I/Å	I–Bi–I/°	Bi–O/Å	C–I/Å	I...I/Å
1	2.889(3)–2.9060(9)	89.51(3)–90.57(8)	2.83(3)–3.05(3)	–	3.835(4)
2	2.9074(3)–2.9478(4)	87.07(1)–91.72(1)	2.751(4)–3.011(4)	2.104(5)–2.107(5)	3.5258(4)
(benzo-15-crown-5)BiI <sub>3</sub> ·I <sub>2</sub>	2.8733(6)–2.9641(7)	88.62(2)–92.91(2)	2.824(7)–2.911(5)	–	3.3503(7)
BiI <sub>3</sub>	3.0541–3.1253	88.553–89.847	–	–	4.1268
TIE	–	–	–	2.088(6)–2.097(6)	3.7483(7)



**Figure 4.** Comparison of Raman-spectra. The C–I stretching band observed at  $775.9\text{ cm}^{-1}$  in TIE is shifted to  $768.9\text{ cm}^{-1}$  in **2**, a similar change as has been observed in other halogen bonded TIE adducts.<sup>[34]</sup>

compounds (Figure 5, inset). We trace this difference to a small change in the electronic nature of the (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> complex going from a weak I...I interaction between the complexes in **1** to a stronger interaction with the TIE units in **2**, that may also, as is typical for halogen bonding interactions,<sup>[1]</sup> have a charge-transfer component. A comparison of the absorption spectrum of the reaction solution containing BiI<sub>3</sub> and 15-crown-5 (Figure 5) with **1** reveals a red-shift upon going from the dissolved and solvent-separated complex to the solid state. This suggests that the longer I...I interactions in **1** contribute to the absorption behavior in the solid state. Features at 390 and 330 nm can be



**Figure 5.** UV-Vis spectra of **1** and **2**, measured in diffuse reflectance and transformed via the Kubelka-Munk function, and of the reaction solution containing (15-crown-5) and BiI<sub>3</sub>. Photographs of solid samples of **1** and **2** and the reaction solution are shown as insets.

seen in all three spectra and can thus be attributed to the (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> moiety.

We have also determined the optical band gaps of **1** and **2** (see Figure S7) as 2.34 and 2.22 eV, respectively, highlighting the small, but discernable difference between the two. A red-shift in absorption bands has also been observed in other metal halide complexes upon interaction with halogen bond donors.<sup>[35]</sup> Similar band gaps have also been found in other neutral BiI<sub>3</sub> complexes, like [BiI<sub>3</sub>{(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO}<sub>2</sub>]<sub>2</sub> with a band gap of 2.37 eV.<sup>[36]</sup>

## Conclusions

In conclusion, our results show that crown ether complexes like (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> (**1**) can act as halogen bond acceptors for typical halogen bond donors like TIE, allowing for the isolation of supramolecular aggregates like (15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·0.5TIE (**2**). We are now in the process of trying to translate our findings to the on-surface chemistry of exfoliated BiI<sub>3</sub> crystals. We also anticipate that other (crown ether)EX<sub>n</sub> (E = main group metal; X = halogen) complexes can be employed in a similar manner, opening up new possibilities for supramolecular chemistry, and that halogen bond donors like TIE can be used in place of I<sub>2</sub> to tune the properties of iodido metalate materials.

## Experimental Section

BiI<sub>3</sub> was synthesized from the elements according to a literature procedure.<sup>[37]</sup> All other reagents were used as received from commercial suppliers. All reactions were performed under aerobic conditions. Dichloromethane (DCM) and ethanol (EtOH) were flash-distilled prior to use. CHN analysis was carried out on an *Elementar* CHN-analyzer. Details on additional analysis methods can be found in the respective sections below.

**(15-crown-5)BiI<sub>3</sub> (**1**).** BiI<sub>3</sub> (59 mg, 0.1 mmol) suspended in 40 mL of a solvent mixture (DCM:EtOH 1:1). 15-crown-5 (20  $\mu$ L, 0.1 mmol) was added and the yellow suspension was heated to reflux. The solution slowly was cooled down over 2 hours and filtered. Within a few days, orange crystals of **1** formed, which were washed with 5 mL ethanol and dried in air. (Yield: 63 mg, 0.078 mmol, 78 %). Data for **1**: Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>BiI<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, (M = 809.96 g mol<sup>-1</sup>): C 14.83, H 2.49 %. Found: C, 15.06; H 2.60 %.

**(15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·0.5TIE (**2**).** BiI<sub>3</sub> (59 mg, 0.1 mmol) and C<sub>2</sub>I<sub>4</sub> (265 mg, 0.5 mmol) were suspended in 40 mL of a solvent mixture (DCM:EtOH 1:1). 15-crown-5 (20  $\mu$ L, 0.1 mmol) was added and the yellow suspension was heated to reflux. The solution was slowly cooled down over 2 hours and filtered. Within a few days, red crystals of **2** formed, which were washed with 5 mL ethanol and dried in air. (Yield: 67 mg, 0.062 mmol, 62 %). Data for **2**: Anal. Calcd for C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>BiI<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, (M = 1075.75 g mol<sup>-1</sup>): C 12.28, H 1.87 %. Found: C, 12.31; H 1.86 %.

**Crystallographic data** (excluding structure factors) for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository numbers CCDC-2035112 (**1**) and CCDC-2035113 (**2**) (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).



**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): Crystallographic details, powder patterns, thermal analysis data, details on optical and vibrational spectroscopy and crystal photographs can be found in the Supporting Information.

## Acknowledgements

We gratefully acknowledge support from the German Science Foundation (DFG) in the framework of the collaborative research center "Structure and Dynamics of Internal Interfaces" (SFB 1083). We thank Michael Hellwig for his help with EDX measurements, Martin Möbs for his help in obtaining IR- and Raman spectra and Bertram Peters for his help in obtaining  $\mu$ -RFA data. J. H. thanks Prof. Stefanie Dehnen for her constant support. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

**Keywords:** bismuth · iodine · crown compounds · supramolecular chemistry

- [1] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
- [2] C. W. Kellett, P. Kennepohl, C. P. Berlinguette, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3310.
- [3] R. L. Sutar, S. M. Huber, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9622–9639.
- [4] M. Saccone, L. Catalano, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 9281–9290.
- [5] M. R. Scholfield, C. M. Vander Zanden, M. Carter, P. Shing Ho, *Protein Sci.* **2013**, *22*, 139–152.
- [6] A. S. Novikov, D. M. Ivanov, M. S. Avdontceva, V. Y. Kukushkin, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 2517–2525.
- [7] M. V. Kashina, M. A. Kinzhalov, A. S. Smirnov, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, V. Y. Kukushkin, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 3915–3920.
- [8] M. Wolff, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1787–1791.
- [9] D. Hausmann, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6141–6147.
- [10] S. A. Adonin, I. D. Gorokh, D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5061–5063.
- [11] S. A. Adonin, M. A. Bondarenko, P. A. Abramov, A. S. Novikov, P. E. Plyusnin, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10165–10170.
- [12] A. Eich, R. Köppe, P. W. Roesky, C. Feldmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1292–1298.
- [13] A. Starkholm, L. Kloo, P. H. Svensson, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *2*, 477–485.
- [14] H. A. Evans, J. L. Andrews, D. H. Fabini, M. B. Preefer, G. Wu, A. K. Cheetham, F. Wudl, R. Seshadri, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 588–591.
- [15] A. V. Buldakov, M. A. Kinzhalov, M. A. Kryukova, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, G. L. Starova, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 1975–1984.
- [16] M. T. Johnson, Z. Džolić, M. Cetina, O. F. Wendt, L. Öhrström, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 362–368.
- [17] A. A. Eliseeva, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, A. V. Rozhkov, I. V. Korniyakov, A. Y. Dubovtsev, V. Y. Kukushkin, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 356–367.
- [18] V. Sivchik, R. Kumar Sarker, Z.-Y. Liu, K.-Y. Chung, E. V. Grachova, A. J. Karttunen, P.-T. Chou, I. O. Koshevoy, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11475–11484.
- [19] S. Dortéz, F. Fernández-Palacio, J. Damián, C. Gaitero, J. Ramos, P. Gómez-Sal, M. E. G. Mosquera, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 870–877.
- [20] J. Wolf, F. Huber, N. Erochok, F. Heinen, V. Guérin, C. Y. Legault, S. F. Kirsch, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16496–16500.
- [21] R. D. Rogers, A. H. Bond, S. Aguinaga, A. Reyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2967–2977.
- [22] Q. Ye, H.-T. Wang, L. Zhou, L.-H. Kong, H.-Y. Ye, D.-W. Fu, Y. Zhang, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1000–1006.
- [23] H. Brekken, *Z. Kristallogr.* **1930**, *74*, 67–72.
- [24] C. Fiolka, M. Richter, I. Pantenburg, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Crystals* **2011**, *1*, 220–228.
- [25] H. Bock, S. Holl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1870–1876.
- [26] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr.* **2016**, *B72*, 171–179.
- [27] J. Molnár, M. Kolonits, M. Hargittai, R. J. M. Konings, A. S. Booi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7639–7642.
- [28] S.-F. Lu, J.-Q. Huang, R.-M. Yu, X.-Y. Huang, Q.-J. Wu, Y. Peng, J. Chen, Z.-X. Huang, Y. Zheng, D.-X. Wu, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2339–2352.
- [29] R. Mokrai, J. Barrett, D. C. Apperley, A. S. Batsanov, Z. Benkő, D. Heft, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4017–4024.
- [30] M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 650–655.
- [31] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [32] H. Bock, S. Holl, V. Krenzel, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 13–24.
- [33] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711–1713.
- [34] H. Wang, X. R. Zhao, W. J. Jin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4320–4328.
- [35] E. A. Katlenok, M. Haukka, O. V. Levin, A. Frontera, V. Y. Kukushkin, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7692–7701.
- [36] E. Włazlak, J. Kalinowska-Tłuszcik, D. Przyczyna, P. Zawal, K. Szaciłowski, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 6136–6148.
- [37] G. Brauer, Ed. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3rd ed., Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, Germany, **1975**, Vol. 1, 600.

Manuscript received: November 12, 2020

Revised manuscript received: December 17, 2020

Accepted manuscript online: December 1, 2020

### 3.3 Using a Porphyrin Diacid Cation to Stabilize a Square-Pyramidal $\text{BiX}_5$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl/Br}$ ) Unit

Bettina Wagner, Florian Weigend, Johanna Heine, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7, 4352–4356.

#### Abstract

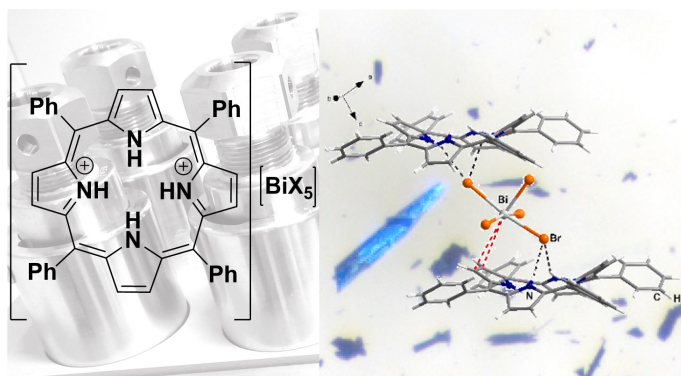
Main group halogenido metalates are a diverse class of compounds with an intricate structural chemistry and a wide range of applications. Here, we present an unprecedented anion motif in the structural chemistry of halogenido bismuthates, a square-pyramidal  $\text{BiX}_5$  unit. We show how the porphyrin diacid used as our compounds' counterion is templating the formation of this new motif, suggesting that other strong anion receptors may be able to stabilize unique metalate anions in future work.

#### Zusammenfassung

Hauptgruppenhalogenidometallate sind eine vielfältige Klasse von Verbindungen mit einer komplizierten Strukturchemie und einer breiten Palette von Anwendungen. Hier stellen wir eine quadratisch-pyramidale  $\text{BiX}_5$ -Einheit vor, ein bisher noch nie beobachtetes Anionenmotiv in der Strukturchemie von Halogenidobismutaten. Wir zeigen, wie die Porphyrindisäure, die als Gegenion in unseren Verbindungen verwendet wird, die Bildung dieses neuen Motivs ermöglicht, was darauf hindeutet, dass andere starke Anionenakzeptoren in der Lage sein könnten, einzigartige Metallatanionen in zukünftigen Arbeiten zu stabilisieren.

#### Eigener Anteil

Erste Syntheseveruche konnte ich bereits zu Beginn meiner Promotion durchführen, jedoch stellte sich die Aufreinigung als eine große Schwierigkeit heraus, sodass mich diese Verbindungsklasse eine längere Zeit begleitete. Die Synthesepanung und -durchführung erfolgte durch mich genauso wie die anschließenden Aufreinigungen. Hier erfolgten einige Löslichkeitsversuche im Vorfeld durch Nikolas Hecht im Rahmen einer studentischen Hilfskraftstelle. In Abbildung 3.3 ist die Table of contents (TOC) Grafik gezeigt.




**Abbildung 3.3:** Table of contents Grafik aus der Publikation.

Die PXRD-, UV/Vis-, IR- und lichtmikroskopischen Messungen wurden ebenfalls von mir durchgeführt und ausgewertet. Die TGA Messungen erfolgten durch Uwe Justus, die anschließende Auswertung durch mich. Bei den Raman-Messungen wurde ich von Martin Möbs unterstützt, die Auswertung führte ich durch.

Die Anfertigung des Manuskripts erfolgte durch Dr. Johanna Heine und mich. Bei der Fertigstellung und der theoretischen Betrachtung war zudem Dr. Florian Weigend beteiligt.

Using a Porphyrin Diacid Cation to Stabilize a Square-Pyramidal  $\text{BiX}_5$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl/Br}$ ) Unit

Bettina Wagner, Florian Weigend, and Johanna Heine\*

 Cite This: *Inorg. Chem.* 2021, 60, 4352–4356

 Read Online

ACCESS |

 Metrics & More Article Recommendations Supporting Information

**ABSTRACT:** Main-group halogenido metalates are a diverse class of compounds with an intricate structural chemistry and a wide range of applications. Here, we present an unprecedented anion motif in the structural chemistry of halogenido bismuthates, a square-pyramidal  $\text{BiX}_5$  unit. We show how the porphyrin diacid used as our compounds' counterion is templating the formation of this new motif, suggesting that other strong anion receptors may be able to stabilize unique metalate anions in future work.

Organic–inorganic halogenido metalates of groups 14 and 15 represent a class of materials that combines useful properties with a diverse structural chemistry.<sup>1,2</sup> Currently, lead halide perovskites receive a lot of attention because of their excellent semiconductor properties<sup>3</sup> and rapidly developing applications in photovoltaics,<sup>4</sup> light-emitting devices,<sup>5</sup> and lasers.<sup>6</sup> The broader class of nonperovskite halogenido metalates<sup>7–9</sup> is used in radiation detectors<sup>10</sup> and photocatalysis.<sup>11</sup> Group 15 halogenido metalates featuring antimony or bismuth provide the additional benefit of lower toxicity<sup>12,13</sup> and greater stability<sup>14</sup> than lead-based materials. The structural chemistry of halogenido antimonates and bismuthates,  $\text{A}_n\text{E}_m\text{X}_n$  ( $\text{A}$  = organic or inorganic cation;  $\text{E}$  = Sb, Bi;  $\text{X}$  = Cl, Br, I), has been investigated for more than 50 years.<sup>15,16</sup> At the moment, more than 40 unique anion motifs are known,<sup>8,17</sup> and new examples are added continually.<sup>18,19</sup> Multinuclear anion motifs can often be conceptually derived by combining the basic mononuclear building blocks  $\text{EX}_3$ ,  $\text{EX}_4$ ,  $\text{EX}_5$ , and  $\text{EX}_6$ .<sup>7</sup> However, while many examples of compounds containing  $[\text{EX}_6]^{3-}$  anions have been reported,<sup>20,21</sup> the less substituted anionic building blocks  $[\text{EX}_4]^{2-}$  and  $[\text{EX}_5]^{2-}$  have been limited to the lighter antimonates. In a singular bismuthate example,  $(\text{Ph}_3\text{PMe})_2\text{BiI}_5$ , the lone pair is not stereochemically active, resulting in a trigonal-bipyramidal arrangement.<sup>24</sup> In other cases, like  $(\text{MV})\text{BiI}_5$  ( $\text{MV}$  =  $N,N'$ -dimethyl-4,4'-bipyridinium), seemingly isolated  $\text{BiX}_5$  units are part of corner-sharing chains with long Bi–X distances between individual units.<sup>25</sup>

Here, we present the first example of a compound featuring a square-pyramidal  $[\text{BiX}_5]^{2-}$  anion. By using the porphyrin diacid<sup>26,27</sup> based on tetraphenylporphyrin (TPP) as a templating cation, we manage to stabilize this previously unavailable metalate building block in the compounds  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{BiBr}_5$  (**1a**) and  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{BiBr}_2\text{Cl}_3$  (**1b**). By comparing a newly crystallized  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{Cl}_2$  solvate with a closely related crystal structure,  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (**2**), we highlight the strongly templating nature of the porphyrin diacid.

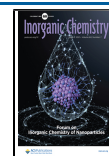
**1a** can be prepared via a solvothermal reaction of  $\text{BiBr}_3$ , TPP, and HBr solution in ethanol at 160 °C (see the

Supporting Information, SI) and crystallizes as green needles. In a similar synthesis using  $\text{BiCl}_3$  and a mixture of HCl and HBr, single crystals of **1b** are obtained. While powder X-ray diffraction measurements suggest phase purity (Figures S5 and S6), CHN and energy-dispersive X-ray (EDX) analysis of bulk samples of **1b** indicate that the Cl/Br ratios vary from crystal to crystal (Table S7). We could confirm this by measuring additional single crystals and finding one of composition  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{BiBr}_{1.16}\text{Cl}_{3.84}$  (**1c**; see the SI). However, a hypothetical pure chlorido compound has remained elusive. We also obtained the porphyrin diacid solvate **2** from a mixture of TPP, acetone, and HCl solution.

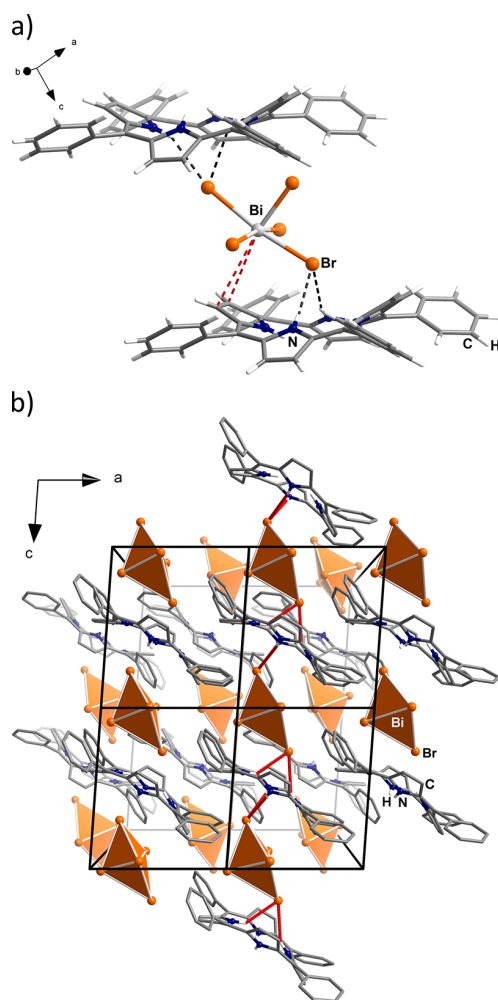
**1a** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/m$  (No. 11) (Table S1). The  $[\text{H}_2\text{TPP}]^{2+}$  cations show a saddle conformation of the porphyrin ring, with pyrrole units twisted out-of-plane to minimize interactions between the NH groups, similar to most porphyrin diacids.<sup>27</sup> The square-pyramidal  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$  anions are interacting with the cations through  $\text{NH} \cdots \text{Br}$  interactions, as shown in Figure 1a. This connects both building units into strands along the  $c$  axis, as shown in Figure 1b, consistent with the needlelike crystal habit. The  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$  anions are fairly regular despite the presence of  $\text{NH} \cdots \text{Br}$  interactions, with in-plane Bi–Br bond lengths of 2.826–2.879 and 2.612 Å for the apical bond and *trans*-Br–Bi–Br angles of 167° and 172°. Note that the two Br atoms forming the first angle reside below an ideal planar square, while those forming the second angle reside above such a square, so the latter angle could also be viewed as 188°. This is in a range similar to that found in the crystal structures of compounds featuring  $[\text{Bi}_2\text{Br}_8]^{2-}$  anions composed of two edge-sharing square-pyramidal  $\text{BiBr}_5$  units, like  $[\{\text{Cp}^*\text{Bi}_5\text{Br}_9\}_2\{\text{Bi}_2\text{Br}_8\}]$ . Here an apical Bi–Br bond length of 2.67 Å and *trans*-Br–Bi–Br angles

Received: January 11, 2021

Published: March 25, 2021





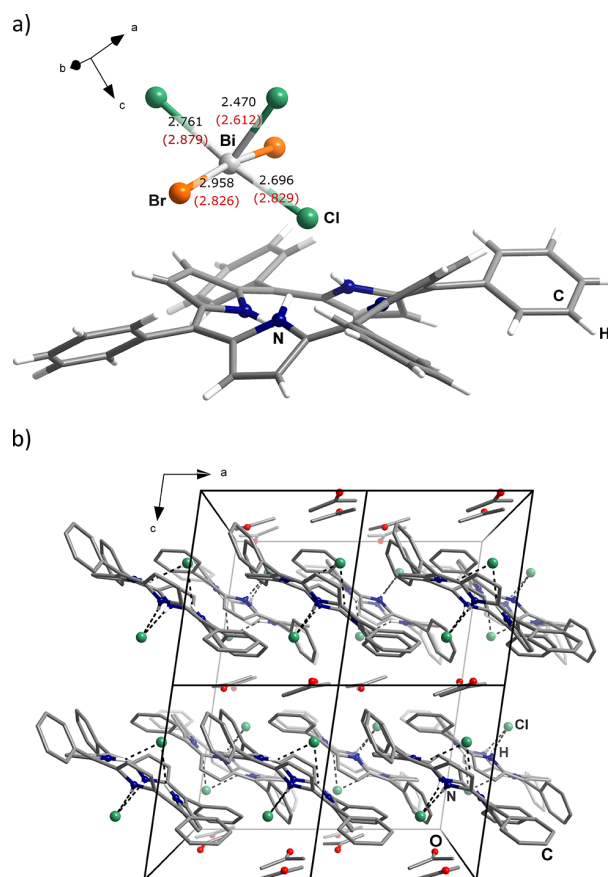


**Figure 1.** (a) Excerpt of the crystal structure of **1a**. Black fragmented lines show the closest NH...Br contacts between 2.52 and 2.72 Å. Red fragmented lines show the closest Bi...C contacts of 3.75 Å. Both contacts are below the sum of the van der Waals radii.<sup>28</sup> (b) Packing in the crystal structure of **1a**. Short contacts between the Br and H atoms in one chain along the *c* axis highlighted with red lines. Non-N–H H atoms omitted for clarity.

of 168–171° are found.<sup>29</sup> The Bi–Br bond length at the base of the square-pyramidal coordination polyhedron in **1a** are similar to those found in [BiBr<sub>6</sub>]<sup>3–</sup>, for example, in (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BiBr<sub>6</sub>, where Bi–Br bond lengths of 2.78–2.95 Å are observed.<sup>21</sup> The closest contact to the BiBr<sub>5</sub> pyramid base is one of the pyrrole units of the cation, as shown in Figure 1a. While Bi lone pair– $\pi$ (arene) interactions are often discussed,<sup>30,31</sup> it remained unclear in this case whether they represent an additional stabilizing interaction or if the contact is merely enforced by the packing: The C–C bond length in the interacting pyrrole unit is shorter than that in the other ones, but only by 0.01 Å, a variation that is also found in (H<sub>2</sub>TPP)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, where there is no specific interaction with one of the pyrrole groups.<sup>32</sup> Quantum-chemical investigations (see below) showed that the lone pair is not stereoactive in this case.

**1b** is isostructural with **1a** (Table S2). Interestingly, the partial substitution of Br with Cl does not result in evenly mixed halogen sites. Instead, the Br atoms are found on those

halogen sites in the BiX<sub>5</sub> pyramid base that are not part of strong NH...X bridges (Figure 2a). Such a clear site preference



**Figure 2.** (a) Excerpt of the crystal structure of **1b** with X–Bi bond lengths given for **1b** (black) and **1a** (red) in angstroms. (b) Excerpt of the crystal structure of **2**. Black fragmented lines show the closest N–H...Cl contacts between 2.27 and 2.36 Å. Partially occupied O-atom positions of H<sub>2</sub>O molecules and non-N–H H atoms are omitted for clarity.

is unusual for mixed Cl/Br bismuthates,<sup>33</sup> with previous examples of such an ordered arrangement limited to mixed Cl/I bismuthates<sup>34,35</sup> but reported for Cl/Br antimonates.<sup>36</sup> The ordered arrangement of Cl and Br in **1b** is also clearly visible in the bond length in comparison to **1a** (Figure 2a): Bi–X bond lengths are shorter for Bi–Cl, as expected, and longer for Bi–Br as a consequence. We have also been able to obtain single crystals showing a greater Cl/Br ratio with **1c** (see the SI for details), and, consequently, Cl/Br scrambling on the bromine positions seen in **1b** is possible.

**2** crystallizes in the monoclinic space group *P*2<sub>1</sub>/*m* (No. 11) (Table S3). The crystal structure is composed of [H<sub>2</sub>TPP]<sup>2+</sup> cations forming NH...Cl interactions with the Cl atoms and an acetone molecule, as well as partially occupied water positions between adjacent (H<sub>2</sub>TPP)Cl<sub>2</sub> units, as shown in Figure 2b. Remarkably, the packing and overall crystal structure in **2** is similar to that found for **1a** and **1b** (Table S4). This suggests that **2** can be understood as a host structure, where T-shaped BiX<sub>3</sub> units can be inserted between the templating (H<sub>2</sub>TPP)-Cl<sub>2</sub> units and suitable halogenide ion receptors may be utilized to create compounds featuring new halogenido metalate

motifs.<sup>37</sup> However, it also has to be noted that other (H<sub>2</sub>TPP)Cl<sub>2</sub> salts feature different packings.<sup>32</sup> This highlights that some host–guest interaction is necessary to produce the particular packing that we observe.

We performed a number of additional characterizations and found the properties of our compounds to be mostly dominated by the porphyrin diacid component. **1a** and **1b** start to decompose at 150 °C. A high residual mass is found after decomposition and suggests that doped carbonaceous materials may be obtained by this route (Figures S7–S9). UV–vis spectra of **1a**, **1b**, and **2** display the typical bands of the porphyrin diacid<sup>38–40</sup> and highlight that the bismuthate anions have little influence on the absorption in the visible region (Figure S10). IR spectra are also similar across all compounds (Figures S11 and S12). Far-IR-Raman spectra are dominated by the bands of the porphyrin diacid cation and also suffer from pronounced fluorescence, precluding a detailed analysis of the Bi–X vibrations (Figure S13).

All-electron scalar-relativistic<sup>41,42</sup> density functional (PBE0<sup>43</sup>) calculations<sup>44</sup> with polarized triple- $\zeta$  bases<sup>45</sup> and extended density functional theory grids (size 3a)<sup>46</sup> were carried out for investigation of the influence of porphyrin diacid cations on the structure of [BiBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup>. For this purpose, we optimized the structure parameters of a trigonal-bipyramidal (*D*<sub>3h</sub>) arrangement of the Br atoms, a quadratic pyramidal (*C*<sub>4v</sub>) arrangement, and a *C*<sub>2v</sub>-symmetric arrangement, where we kept the *trans*-Br–Bi–Br angles fixed at the experimental values of 167° and 172°. For comparison, this was also done for [SbBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup>. These calculations were done for the gas phase and additionally within the conductor-like screening model (COSMO,<sup>47</sup> applied with default parameters) to implicitly account for the counterions. Finally, the structures optimized at this level were placed between two porphyrin diacid cations, with the structure data for the cations taken from the experiment, and the position of the anion was optimized within *C*<sub>s</sub> symmetry (3 degrees of freedom: two translations in the mirror plane and one rotation around the axis perpendicular to the plane). Energies are listed in Table 1, and Cartesian coordinates are provided in Table S10.

**Table 1. Energies (kJ/mol) of [BiBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> for the Prototypical Arrangements *C*<sub>4v</sub> and *C*<sub>2v</sub> (See the Text) with Respect to That for the Trigonal Bipyramid (*D*<sub>3h</sub>) for Gas-Phase Calculations, Treatments Accounting for Cations Implicitly (COSMO) and Explicitly (See the Text)<sup>a</sup>**

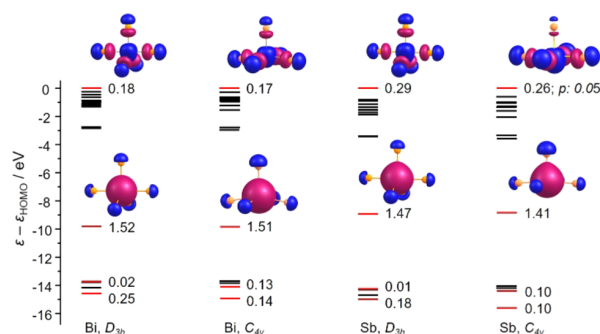
	[BiBr <sub>5</sub> ] <sup>2–</sup>		[SbBr <sub>5</sub> ] <sup>2–</sup>
	<i>C</i> <sub>4v</sub>	<i>C</i> <sub>2v</sub>	<i>C</i> <sub>4v</sub>
gas	+2.8	+14.9	–7.7
COSMO	–6.3	–2.7	–22.3
explicitly	+27.6	–32.6	

<sup>a</sup>The numbers for [SbBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> are shown for comparison. The results for *C*<sub>4v</sub> (gas phase) calculated at the MP2<sup>48</sup> level are very similar: +2.3 kJ/mol for [BiBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> and –7.2 kJ/mol for [SbBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup>.

Obviously, for [BiBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup>, the preferred structure depends on the environment. For the gas phase, *D*<sub>3h</sub> is slightly lower in energy than *C*<sub>4v</sub> (the latter is even a transition state), and within COSMO, the sequence is reverse; however, the energy differences are small. In contrast, when the counterions are explicitly treated, *C*<sub>2v</sub> is clearly favored over both *D*<sub>3h</sub> and *C*<sub>4v</sub>. This is expected because *C*<sub>2v</sub> is the structure closest to the

experimental data, but the result clearly shows the structure-determining influence of the porphyrin diacid cations.

The gas-phase energies of *D*<sub>3h</sub> and *C*<sub>4v</sub> are almost identical. This indicates that the steric activity of the 6s electrons is very low. This is somewhat different from the lighter homologue, [SbBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup>, and may be rationalized by subtle differences in the electronic structure, which is shown in Figure 3.



**Figure 3.** Energies of the valence orbitals of [BiBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> and [SbBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> for the two topologies *D*<sub>3h</sub> and *C*<sub>4v</sub>. The red color indicates MOs with significant contributions from the valence s orbitals quantified by values of a Mulliken population analysis.<sup>49</sup> Images are shown<sup>50</sup> for the HOMO and the energetically well-separated MO dominated by the valence s contributions of Bi/Sb. For MOs below –12 eV, the Sb/Bi valence s contributions are admixtures to the Br(5s) orbitals.

The main difference in the electronic structure of [BiBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> and [SbBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> is the energetic position of the molecular orbital (MO) dominated by the valence s orbital of the pnictogen atom (at about –10 eV). Because of relativistic effects, it is ca. 1 eV lower for Bi than for Sb, which for the former hampers the mixing of s and p valence orbitals necessary for preference of the *C*<sub>4v</sub> structure via a nonspherical electron distribution at the pnictogen atom. Consequently, the valence s contribution to the highest occupied molecular orbital (HOMO) is significantly higher for the Sb compound than for the Bi compound, and only *C*<sub>4v</sub>-symmetric [SbBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> shows a significant p admixture to the HOMO (for the *D*<sub>3h</sub> structure, this is forbidden by symmetry). On the other hand, the lower energy of the Bi(6s) orbital facilitates the admixture to MOs dominated by Br(5s) orbitals around –14 eV. Explicit treatment of the cations does not significantly alter this situation: again, no significant p admixtures to MOs with Bi(6s) contributions are found. This also holds for the *C*<sub>2v</sub> structure. The observed geometric structure of [BiBr<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> thus is adopted because of interactions with the cations and not because of the electronic structure of the anion.

In conclusion, we show that tetraphenylporphyrin diacid cations are capable of stabilizing the previously unknown, square-pyramidal halogenido bismuthate anion [BiX<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> through a templating effect that can be understood as a host–guest interaction between (H<sub>2</sub>TPP)Cl<sub>2</sub> and T-shaped BiX<sub>3</sub> units. Our results highlight that in future work halogenido anion receptors may be able to stabilize novel halogenido metalate anion motifs by providing suitable host structures for and strong N–H⋯X interactions with the anion.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.1c00096>.

Synthesis and additional characterizations (PDF)

### Accession Codes

CCDC 2049723–2049725 and 2065128 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), or by emailing [data\\_request@ccdc.cam.ac.uk](mailto:data_request@ccdc.cam.ac.uk), or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

### AUTHOR INFORMATION

#### Corresponding Author

Johanna Heine – *Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg, 35043 Marburg, Germany*; [orcid.org/0000-0002-6795-5288](https://orcid.org/0000-0002-6795-5288); Email: [johanna.heine@chemie.uni-marburg.de](mailto:johanna.heine@chemie.uni-marburg.de)

#### Authors

Bettina Wagner – *Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg, 35043 Marburg, Germany*

Florian Weigend – *Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg, 35043 Marburg, Germany*; [orcid.org/0000-0001-5060-1689](https://orcid.org/0000-0001-5060-1689)

Complete contact information is available at:  
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00096>

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work is funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Project-ID 223848855-SFB 1083, Structure and Dynamics of Internal Interfaces). J.H. thanks Prof. Stefanie Dehnen for her constant support. We thank Dr. Silke Santner and Dr. Carsten Donsbach for their help with single-crystal measurements, Michael Hellwig for his help with EDX measurements, and Martin Möbs for his help with Raman measurements.

### REFERENCES

- (1) Wu, L.-M.; Wu, X.-T.; Chen, L. Structural Overview and Structure–Property Relationships of Iodoplumbate and Iodobismuthate. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2787–2804.
- (2) Mercier, N.; Louvain, N.; Bi, W. Structural Diversity and Retro-Crystal Engineering Analysis of Iodometalate Hybrids. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 720–734.
- (3) Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Halide Perovskites: Poor Man's High-Performance Semiconductors. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5778–5793.
- (4) Jena, A. K.; Kulkarni, A.; Miyasaka, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3036–3103.
- (5) Quan, L. N.; Rand, B. P.; Friend, R. H.; Mhaisalkar, S. G.; Lee, T.-W.; Sargent, E. H. Perovskites for Next-Generation Optical Sources. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7444–7477.
- (6) Dong, H.; Zhang, C.; Liu, X.; Yao, J.; Zhao, Y. S. Materials chemistry and engineering in metal halide perovskite lasers. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 951–982.
- (7) Fisher, G. A.; Norman, N. C. The structures of the group 15 element (III) halides and halogenoanions. *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 233–271.
- (8) Adonin, S. A.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P. Polynuclear Halide Complexes of Bi(III): From Structural Diversity to the New Properties. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *312*, 1–21.
- (9) Adonin, S. A.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P. Bismuth (III) Halide Complexes: New Structural Types and New Application Areas. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2017**, *62*, 1789–1796.
- (10) McCall, K. M.; Liu, Z.; Trimarchi, G.; Stoumpos, C. C.; Lin, W.; He, Y.; Hadar, I.; Kanatzidis, M. G.; Wessels, B. W.  $\alpha$ -Particle Detection and Charge Transport Characteristics in the  $A_3M_2I_9$  Defect Perovskites ( $A = Cs, Rb$ ;  $M = Bi, Sb$ ). *ACS Photonics* **2018**, *5*, 3748–3762.
- (11) Dai, Y.; Poidevin, C.; Ochoa-Hernández, C.; Auer, A. A.; Tüysüz, H. A Supported Bismuth Halide Perovskite Photocatalyst for Selective Aliphatic and Aromatic C–H Bond Activation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 5788–5796.
- (12) Sundar, S.; Chakravarty, J. Antimony Toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, *7*, 4267–4277.
- (13) Yang, N.; Sun, H. Biocoordination Chemistry of Bismuth: Recent Advances. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2354–2366.
- (14) Hoyer, R. L. Z.; Brandt, R. E.; Oshero, A.; Stevanovic, V.; Stranks, S. D.; Wilson, M. W. B.; Kim, H.; Akey, A. J.; Perkins, J. D.; Kurchin, R. C.; Poindexter, J. R.; Wang, E. N.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V.; Buonassisi, T. Methylammonium Bismuth Iodide as a Lead-Free, Stable Hybrid Organic–Inorganic Solar Absorber. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 2605–2610.
- (15) McPherson, W. G.; Meyers, E. A. Crystal structures of bismuth halide complex salts. III. Tris(dimethylammonium)-hexabromobismuthate(III),  $[(CH_3)_2NH_2]_3BiBr_6$ . *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3117–3122.
- (16) Yamatera, H.; Nakatsu, K. The crystal structure of  $Cs_3Fe_2Cl_9$  and of  $Cs_3Sb_2Cl_9$ . *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, *27*, 244.
- (17) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171–179.
- (18) Bujak, M.; Siodlak, D. Isostructural Inorganic–Organic Piperazine-1,4-diium Chlorido- and Bromidoantimonate(III) Monohydrates: Octahedral Distortions and Hydrogen Bonds. *Molecules* **2020**, *25*, 1361.
- (19) Yin, W.-Y.; Weng, Y.-G.; Jiang, M.; Yu, S.-K.; Zhu, Q.-Y.; Dai, J. A Series of Tetrathiafulvalene Bismuth Chlorides: Effects of Oxidation States of Cations on Structures and Electric Properties. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 5161–5169.
- (20) Shi, C.; Yu, H.; Wang, Q.-W.; Ye, L.; Gong, Z.-X.; Ma, J.-J.; Jiang, J.-Y.; Hua, M.-M.; Shuai, C.; Zhang, Y.; Ye, H.-Y. Hybrid Organic–Inorganic Antiperovskites. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 167–171.
- (21) Li, H.-H.; Wang, C.-F.; Wu, Y.-X.; Jiang, F.; Shi, C.; Ye, H.-Y.; Zhang, Y. Halogen substitution regulates the phase transition temperature and band gap of semiconductor compounds. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1697–1700.
- (22) Lesikar, L. A.; Richards, A. F. Synthesis and characterization of  $\beta$ -diketiminato complexes of antimony (III) halides. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4250–4256.
- (23) Zhou, C.; Lin, H.; Tian, Y.; Yuan, Z.; Clark, R.; Chen, B.; van de Burgt, L. J.; Wang, J. C.; Zhou, Y.; Hanson, K.; Meisner, Q. J.; Neu, J.; Besara, T.; Siegrist, T.; Lambers, E.; Djurovich, P.; Ma, B. Luminescent zero-dimensional organic metal halide hybrids with near-unity quantum efficiency. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 586–593.
- (24) Sharutin, V. V.; Egorova, I. V.; Sharutina, O. K.; Boyarkina, E. A. Synthesis and structure of bismuth-containing complexes  $[Ph_3PMe]^{2+}[BiI_5]^{2-}$  and  $[Ph_3PMe]^{2+}[BiI_5 \cdot C_5H_5N]^{2-} \cdot C_5H_5N$ . *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, *34*, 461–465.
- (25) Chen, Y.; Yang, Z.; Guo, C.-X.; Ni, C.-Y.; Ren, Z.-G.; Li, H.-X.; Lang, J.-P. Iodine-Induced Solvothermal Formation of Viologen Iodobismuthates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5326–5333.
- (26) Stone, A.; Fleischer, E. B. The Molecular and Crystal Structure of Porphyrin Diacids. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2735–2748.
- (27) Kingsbury, C. J.; Flanagan, K. J.; Eckhardt, H.-G.; Kiehlmann, M.; Senge, M. O. Weak Interactions and Conformational Changes in



Core-Protonated A<sub>2</sub>- and A<sub>x</sub>-Type Porphyrin Dications. *Molecules* **2020**, *25*, 3195.

(28) Alvarez, S. A cartography of the van der Waals territories. *Dalton Trans* **2013**, *42*, 8617–8636.

(29) Monakhov, K. Yu.; Zessin, T.; Linti, G. Molecular Assemblies Based on Cp\*BiX<sub>2</sub> Units (X = Cl, Br, I): An Experimental and Computational Study. *Organometallics* **2011**, *30*, 2844–2854.

(30) Caracelli, I.; Haiduc, I.; Zukerman-Schpector, J.; Tiekink, E. R. T. Delocalised antimony(lone pair)- and bismuth-(lone pair) . .  $\pi$ (arene) interactions: Supramolecular assembly and other considerations. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2863–2879.

(31) Caracelli, I.; Zukerman-Schpector, J.; Haiduc, I.; Tiekink, E. R. T. Main group metal lone-pair $\cdots\pi$ (arene) interactions: a new bonding mode for supramolecular associations. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 6960–6978.

(32) Wu, Y. H.; Hu, L. L.; Zhang, J.; Yu, J.; Tong, S. L.; Yan, Y. Schiff base bridged biporphyrin: Synthesis, characterization and spectral properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *45*, 10–14.

(33) Zheng, X.; Liu, Y.; Liu, G.; Liu, J.; Ye, X.; Han, Q.; Ge, C.; Tao, X. Crystalline Mixed Halide Halobismuthates and Their Induced Second Harmonic Generation. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4421–4431.

(34) Leblanc, N.; Mercier, N.; Zorina, L.; Simonov, S.; Auban-Senzier, P.; Pasquier, C. Large Spontaneous Polarization and Clear Hysteresis Loop of a Room-Temperature Hybrid Ferroelectric Based on Mixed-Halide [Bi<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] Polar Chains and Methylviologen Dication. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14924–14927.

(35) Li, M.-Q.; Hu, Y.-Q.; Bi, L.-Y.; Zhang, H.-L.; Wang, Y.; Zheng, Y.-Z. Structure Tunable Organic–Inorganic Bismuth Halides for an Enhanced Two-Dimensional Lead-Free Light-Harvesting Material. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5463–5467.

(36) Ji, C.; Sun, Z.; Zeb, A.; Liu, S.; Zhang, J.; Hong, M.; Luo, J. Bandgap Narrowing of Lead-Free Perovskite-Type Hybrids for Visible-Light-Absorbing Ferroelectric Semiconductors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2012–2018.

(37) Chen, L.; Berry, S. N.; Wu, X.; Howe, E. N. W.; Gale, P. A. Advances in Anion Receptor Chemistry. *Chem.* **2020**, *6*, 61–14.

(38) Chirvony, V. S.; van Hoek, A.; Galievsky, V. A.; Sazanovich, I. V.; Schaafsma, T. J.; Holten, D. Comparative Study of the Photophysical Properties of Nonplanar Tetraphenylporphyrin and Octaethylporphyrin Diacids. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9909–9917.

(39) Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J.; Romeo, A.; Monsù Scolaro, L. Effects of Porphyrin Core Saddling, meso-Phenyl Twisting, and Counterions on the Optical Properties of meso-Tetraphenylporphyrin Diacids: The [H<sub>4</sub>TPP](X)<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) Series as a Case Study. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11468–11482.

(40) De Luca, G.; Romeo, A.; Scolaro, L. M. Role of Counteranions in Acid-Induced Aggregation of Isomeric Tetrapyrrolylporphyrins in Organic Solvents. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7149–7158.

(41) Peng, D.; Middendorf, N.; Weigend, F.; Reiher, M. An efficient implementation of two-component relativistic exact-decoupling methods for large molecules. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 184105.

(42) Franzke, Y. J.; Middendorf, N.; Weigend, F. Efficient implementation of one- and two-component analytical energy gradients in exact two-component theory. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 104110.

(43) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.

(44) TURBOMOLE 7.5; TURBOMOLE GmbH, 2020. TURBOMOLE is a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe, 1989–2007, and TURBOMOLE GmbH since 2007.

(45) Pollak, P.; Weigend, F. Segmented Contracted Error-Consistent Basis Sets of Double- and Triple- $\zeta$  Valence Quality for One- and Two-Component Relativistic All-Electron Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 3696–3705.

(46) Franzke, Y. J.; Tress, R.; Pazdera, T.; Weigend, F. Error-consistent segmented contracted all-electron relativistic basis sets of

double- and triple-zeta quality for NMR shielding constants. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 16658–16664.

(47) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, *2*, 799–805.

(48) Haase, F.; Ahlrichs, R. Semidirect MP2 gradient evaluation on workstation computers: the MPGRAD program. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 907–912.

(49) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.

(50) Chemcraft—graphical software for visualization of quantum chemistry computations, <https://www.chemcraftprog.com>.

# Unveröffentlichte Ergebnisse 4

In den folgenden Unterkapiteln werden weitere Ergebnisse, welche im Laufe der letzten Jahre im Rahmen dieses Promotionsprojektes entstanden sind, behandelt. Bei diesen war es teils nur möglich, Einkristallstrukturmodelle zu generieren, da die Datenqualität der Einkristallmessungen eine Unsicherheit in der Dateninterpretation zulässt. Die erhaltenen Strukturmodelle und -lösungen wurden genutzt, um sie mit gemessenen Pulverdiffraktogrammen zu vergleichen. Hier zeigte sich, dass einige Phasen noch Verunreinigungen beinhalten. In einigen Fällen war es jedoch möglich, Elementaranalytik in Form von CHN-Messungen durchzuführen. Spätestens diese zeigten jedoch, dass ein Produkt nicht phasenrein vorlag. Bei einigen der folgenden Verbindungen handelt es sich zwar um neue - allerdings unerwünschte - Verbindungen, sodass diese nicht in den Fokus des Promotionsprojektes aufgenommen und auch nicht weiter verfolgt wurden.

Die Verbindungen sind in vier Unterkapitel unterteilt, wobei nach dem organischen Bauteil sortiert wird. Eine Übersicht über die Verbindungen ist Tabelle 4.1 zu entnehmen, die Einkristallstrukturmodelle wurden mit einem Stern markiert.

**Tabelle 4.1:** Verbindungsübersicht 1-10.

Verbindung	Summenformel	Benennung
<b>Pyridylporphyrine</b>		
<b>1</b>	$C_{40}H_{34}Sb_2Cl_{12}N_8$	$[H_6T(4-Py)P][SbCl_6]_2$
<b>2</b>	$C_{45}H_{40}Sb_3Br_{15}N_8O_{1,65}$	$[H_2T(3-Py-CH_3)P][Sb_2Br_9][SbBr_5(MeOH)]Br \cdot 0,65H_2O$
<b>3</b>	$C_{44}H_{47}Bi_2Br_{13}N_8O_3$	$[H_2T(3-Py-CH_3)P][BiBr_6]_2HBr \cdot 3H_2O$
<b>substituierte Phenylporphyrine</b>		
<b>4</b>	$C_{56}H_{64}Bi_3Br_{15}N_8$	$[H_2T(Ph-N(CH_3)_3)P]_4[Bi_2Br_9]_4[Bi_4Br_{20}] \cdot 4Br$
<b>5</b>	$C_{96}H_{84}Br_4N_8O_2$	$[H_2T(Ph-CH_3)P]_2 \cdot 4Br \cdot 2H_2O$
<b>Phenylporphyrine</b>		
<b>6*</b>	$C_{44}H_{32}BiBrCl_4Cl_4N_4$	$[H_2T(Ph)P][BiCl_4]Br$
<b>7</b>	$C_{176}H_{136}Bi_8I_{34}N_{16}O_4$	$[H_2T(Ph)P]_4[Bi_4I_{16}]_2 \cdot 2HI \cdot 4H_2O$
<b>Kronenether</b>		
<b>8*</b>	$C_{10}H_{16}BiI_7O_4$	$(C_8H_{16}O_4)BiI_3 \cdot C_2I_4$
<b>9*</b>	$C_{48}Bi_3I_{12}Na_3O_{24}$	$[(12-K-4)_2Na]_3[Bi_3I_{12}]$
<b>10*</b>	$C_{56}Bi_3I_{12}Na_3O_{28}$	$[(15-K-5)_2Na]_3[Bi_3I_{12}]$

\* Einkristallstrukturmodelle

Das letzte Unterkapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen der Flüssigphasenexfoliation von  $\text{BiI}_3$ .

## 4.1 Pyridylporphyrine

Durch die bereits in der Einleitung vorgestellten Verbindungen (Kapitel 1.3.2 und 1.4.2) zeigt sich, dass Verbindungen, welche Stickstoffatome enthalten, für Hybridverbindungen gerne genutzt werden. Die Pyridylporphyrine ( $\text{T(a-Py)P}$ , mit  $a = 2, 3$  oder  $4$ ) sind eine Verbindungsklasse in der das Porphingrundgerüst an seinen *meso*-Positionen Pyridinreste (Py,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) verfügt. Abhängig von der Position des Stickstoffatoms wird hier zwischen  $\text{T(2-Py)P}$ ,  $\text{T(3-Py)P}$  und  $\text{T(4-Py)P}$  unterschieden. Durch die weiteren Stickstoffatome in den Molekülen ist es möglich, höher geladenen Kationen zu erhalten. Ebenso ist es möglich die Pyridyl-Stickstoffatome zu alkylieren und so den Raumbedarf des Porphyrins zu erhöhen um so gegebenenfalls eine höhere Strukturvielfalt der Halogenidobismutat- und Halogenidoantimonat-Anionen zugänglich zu machen.

Ich habe in meiner Arbeit alle drei Pyridylporphyrine eingesetzt und diese sowohl solvothermal als auch in Lösung umgesetzt. Hierbei erfolgten die Umsetzungen in verschiedenen Lösungsmitteln mit Säurezugabe oder auch direkt in den verdünnten oder konzentrierten Säuren. Ebenso wurde die Stöchiometrie variiert und verschiedene Reaktionstemperaturen getestet.

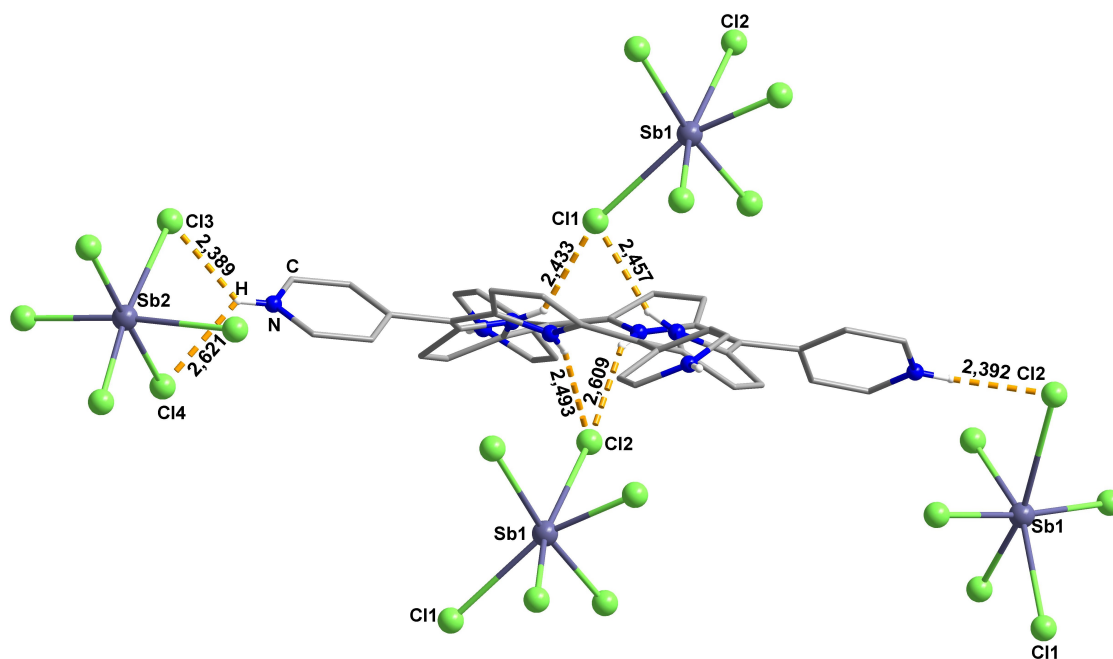
Bei der Verwendung des  $\text{T(2-Py)P}$  ergaben sich bei allen Umsetzungen lediglich amorphe Niederschläge, welche ich nicht charakterisieren konnte. Die Umsetzungen mit  $\text{T(3-Py)P}$  und  $\text{T(4-Py)P}$  waren hier vielversprechender, wobei sich auch in diesen häufig nur amorphe oder mikrokristalline Produkte auffinden ließen, wodurch eine weitere Analytik erschwert wurde. Die erhaltenen Feststoffe wurden zunächst immer mittels PXRD-Analytik untersucht. Hier zeigte sich oft, dass lediglich das entsprechende HX-Salz ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) der Pyridylporphyrine  $\text{T(3-Py)P}$  und  $\text{T(4-Py)P}$  gebildet wurde. Jedoch war es auch möglich drei Verbindungen darzustellen, welche ich auf den folgenden Seiten genauer betrachte. In Tabelle 4.2 ist eine Übersicht über diese drei Verbindungen zusammengestellt.

**Tabelle 4.2:** Verbindungen mit Pyridylporphyrinen (**1**, **2** und **3**).

Verbindung	Porphyrin	Umsetzung	Bemerkung
<b>1</b>	$\text{T(4-Py)P}$	in Lösung	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ , $\text{HCl}$ (2M), $60^\circ\text{C}$
<b>2</b>	$\text{T(3-Py)P}$	solvothermal	$\text{SbBr}_3$ , $\text{HBr}$ , $\text{MeOH}$ , $160^\circ\text{C}$
<b>3</b>	$\text{T(3-Py)P}$	solvothermal	$\text{BiBr}_3$ , $\text{HBr}$ , $\text{MeOH}$ , $160^\circ\text{C}$

### 4.1.1 $[\text{H}_6\text{T}(4\text{-Py})\text{P}][\text{SbCl}_6]_2$ (**1**)

In Lösung kristallisiert Verbindung **1** in Form von grünen Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. In Abbildung 4.1 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur gezeigt, in welchem die Anionen und das Kation dargestellt sind. Die auftretenden Wasserstoff-Chlor Atomabstände sind durch fragmentierte gelbe Linien dargestellt.



**Abbildung 4.1:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **1** in der „Kugel-Stab-Modell“-Ansicht.  $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Atomabstände als gelb fragmentierte Linien, relevante Bindungslängen und Atomabstände in Å.

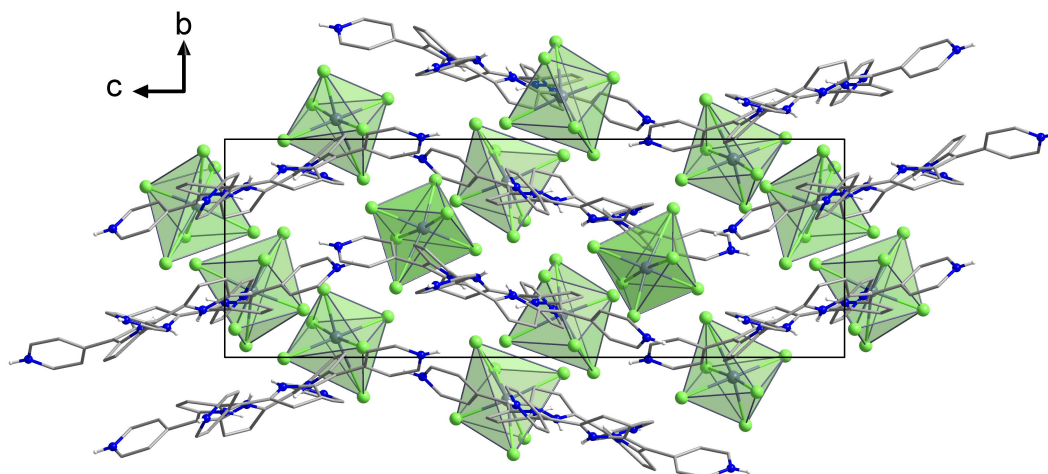
Die Struktur setzt sich aus zwei unterschiedlich stark verzerrten  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ -Anionen sowie aus einem sechsfach protonierten Tetra(4-pyridyl)porphyrin ( $[\text{H}_6\text{T}(4\text{-Py})\text{P}]^{6+}$ ) zusammen. Das Porphyrinkation liegt in der Sattelform vor, bei der die vier inneren protonierten Stickstoffatome alternierend nach oben und unten aus der Ebene ragen. Daraus folgt, dass das Porphyrinrückgrat gewellt vorliegt, was auf die *vdW*-Abstoßung der Wasserstoffatome zurückzuführen ist. Die Wechselwirkungen zwischen den inneren Wasserstoffatomen und Chloratomen erfolgen nur mit dem stark verzerrten  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ -Anion um Sb1.

Die Antimon-Chlor-Atomabstände liegen im Bereich von 2,408 Å bis 3,298 Å. Die Mitarbeiter um A. SCHMIDT berichteten 1988 über Atomabstände in dem  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ -Anion in Verbindung  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4\text{SbCl}_6\cdot\text{Cl}$  im Bereich von 2,548 Å - 2,804 Å.<sup>[97]</sup> Der Bereich der Antimon-Chlor-Atomabstände variiert in Verbindung **1** stärker, da es hier durch die Wechselwirkungen mit den Wasserstoffatomen der Kationen zu einer Vergrößerung der Antimon-Chlor-Atomabstände kommt. Der *trans*-Effekt zeigt

sich dann entsprechend durch die Verkürzung des Antimon-Chlor-Atomabstandes in *trans*-Position zu dem längsten Antimon-Chlor-Atomabstand. Die Wasserstoff-Chlor-Atomabstände liegen zwischen 2,389 Å und 2,621 Å. In Verbindung  $[\text{H}_2\text{T}(4\text{-Py})\text{P}]\cdot 2\text{Cl}$ <sup>[48]</sup> liegen diese Atomabstände zwischen 2,173 Å und 2,256 Å und in Verbindung  $[\text{H}_6\text{T}(4\text{-Py})\text{P}][\text{BiCl}_6]_2$ <sup>[75]</sup> findet man diese im Bereich von 2,370 Å bis 2,579 Å. Eben diese Wasserstoff-Chlor-Annäherung führt zu der oben genannten Aufweitung der Antimon-Chlor-Atomabstände.

Verbindung **1** ist isostrukturell zu Verbindung  $[\text{H}_6\text{T}(4\text{-Py})\text{P}][\text{BiCl}_6]_2$  welche HEINE und Mitarbeiter im Jahr 2016 vorstellten. In dieser treten zwei unterschiedlich stark verzerrte  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ -Anionen auf. Wie auch in Verbindung **1** wechselwirken die stärker verzerrten  $\{\text{BiCl}_6\}$ -Oktaeder mit den inneren Wasserstoffatomen des Porphyrinkations.<sup>[75]</sup>

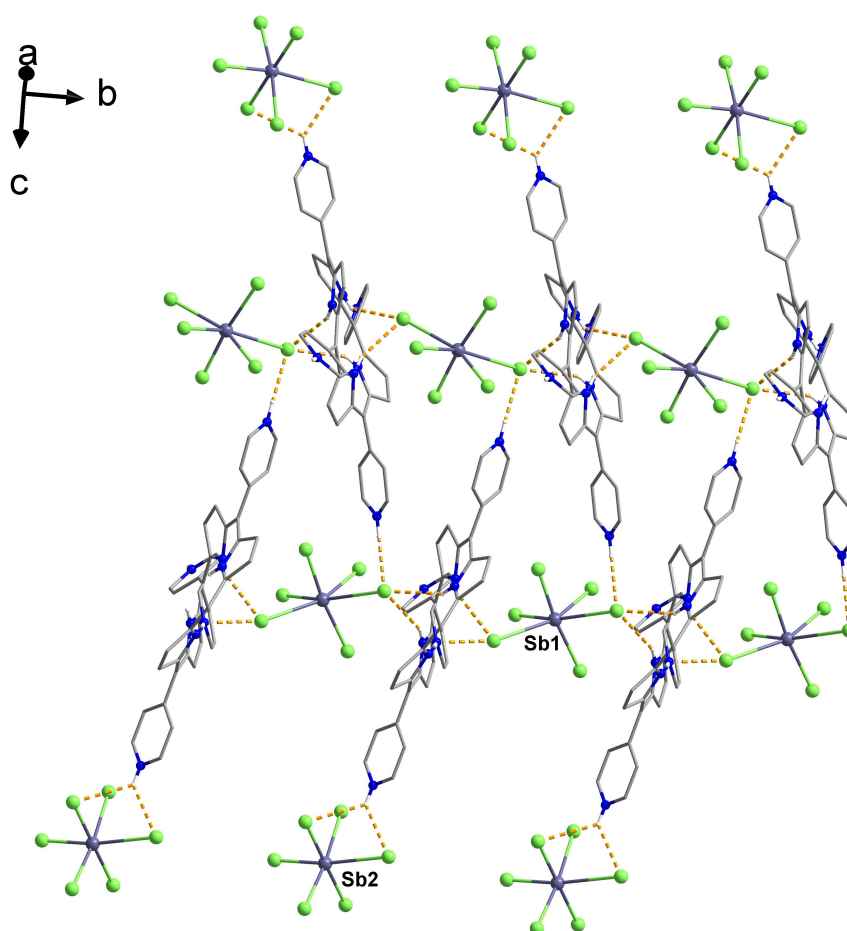
In Abbildung 4.2 ist die Elementarzelle der Kristallstruktur von Verbindung **1** dargestellt.



**Abbildung 4.2:** Elementarzelle von Verbindung **1** mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Als hellgrüne Polyeder die  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ -Anionen (Sb = graublau, Cl = hellgrün, C = grau, N = blau, H = weiß).

In Abbildung 4.3 erkennt man die gestapelten Porphyrinkationen mit den verbrückenden  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ -Anionen. Hier lässt sich gut die Verzerrung der  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ -Anionen erkennen, welche durch die Wechselwirkungen mit den Stickstoff-Wasserstoffatomen der Kationen verstärkt wird. Die  $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Atomabstände sind als gelb fragmentierte Linien gezeigt, wobei sich erkennen lässt, dass die  $\{\text{SbCl}_6\}$ -Oktaeder um Sb1 mit den inneren Wasserstoffatomen der Porphyrinkationen wechselwirken - ebenso die  $\{\text{SbCl}_6\}$ -Oktaeder um Sb2 mit den Wasserstoffatomen am Pyridylrest.





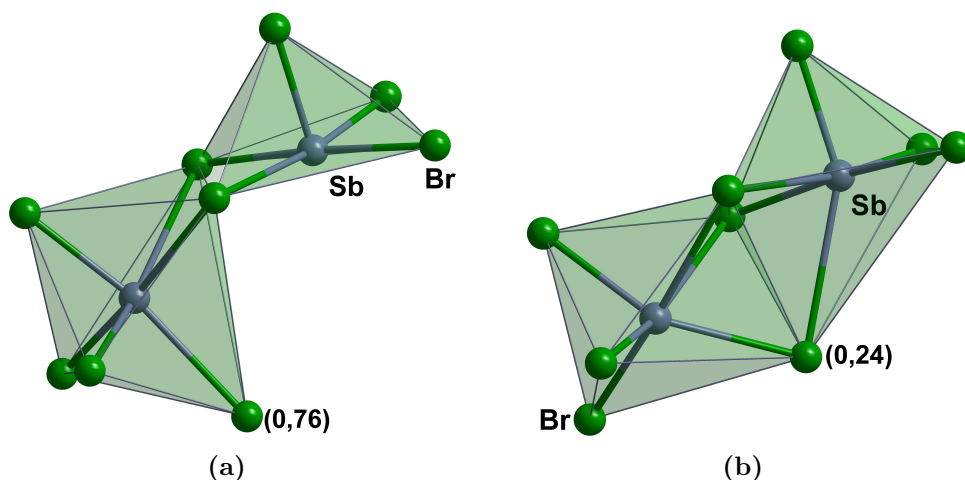
**Abbildung 4.3:** Kristallstrukturausschnitt von Verbindung **1**: Gestapelte Porphyrinkationen mit verbrückenden  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ -Anionen.  $\text{NH} \cdots \text{Cl}$ -Atomabstände als gelb fragmentierte Linien (Sb = graublau, Cl = hellgrün, C = grau, N = blau, H = weiß).

#### 4.1.2 $[\text{H}_2\text{T}(3\text{-Py-CH}_3)\text{P}][\text{Sb}_2\text{Br}_9][\text{SbBr}_5(\text{MeOH})]\text{Br} \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Unter solvothermalen Reaktionsbedingungen kristallisiert Verbindung **2** in Form von blauen Planken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. In Abbildung 4.4 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur gezeigt, in welchem die Anionen und das Kation in Verbindung **2** dargestellt sind. Als gelb fragmentierte Linien sind die Wasserstoff-Brom-Atomabstände dargestellt, die auftretenden Fehlordnungen sind transparenter (50 %) dargestellt.



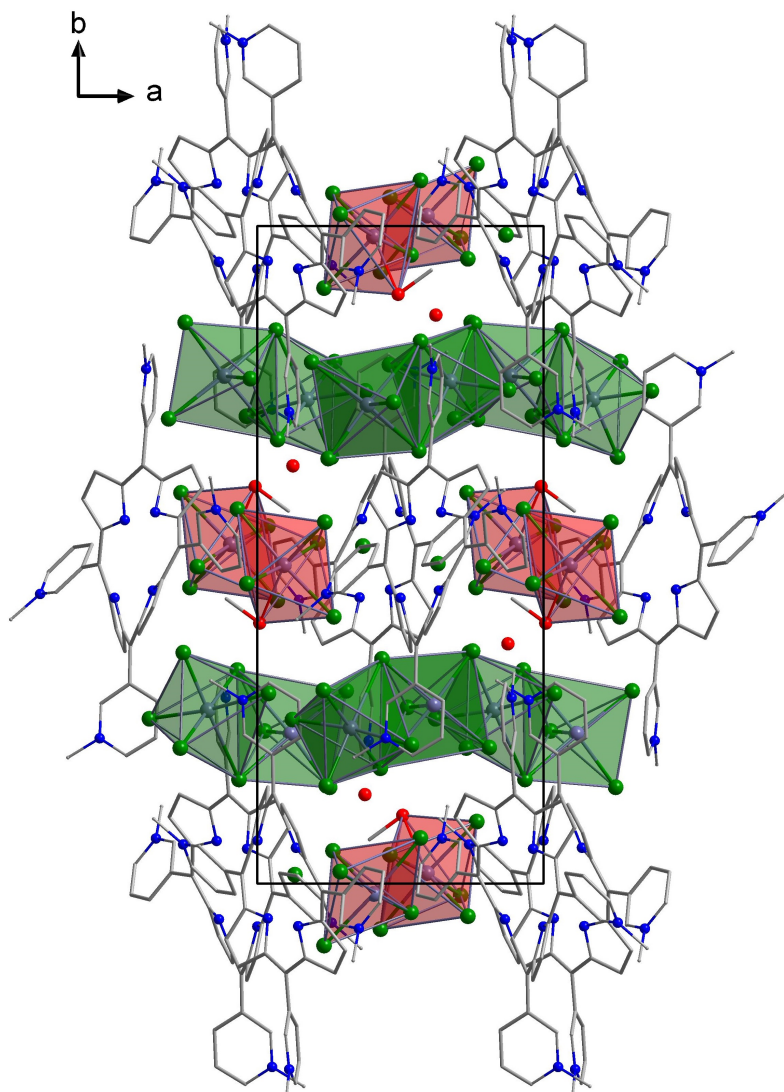
Im  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anion finden sich Antimon-Brom-Atomabstände, welche im Bereich von  $2,510 \text{ \AA}$  bis  $3,504 \text{ \AA}$  liegen. Auch in diesem findet sich eine Fehlordnung, wodurch sich zwei unterschiedliche Verknüpfungsmotive ergeben. Zum einen (76 %) findet man einen  $\{\text{SbBr}_6\}$ -Oktaeder, welcher mit einer  $\{\text{SbBr}_5\}$ -Pyramide (quadratisch) kantenverknüpft vorliegt. WILLEY *et al.* berichteten ebenfalls über solch eine Verknüpfung in einem  $[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Anion.<sup>[100]</sup> Zum Anderen (24 %) findet man das  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anion als zwei flächenverknüpfte  $\{\text{SbBr}_6\}$ -Oktaeder vorliegen, was ein häufig auftretendes Verknüpfungsmotiv darstellt. In Abbildung 4.5 sind die beiden auftretenden Varianten des  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anions gezeigt.



**Abbildung 4.5:** Anionenstruktur des  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anions (Sb = graublau, Br = grün) in Verbindung **2** mit verschiedenen Verknüpfungsmotiven, a) Kantenverknüpfung  $\{\text{SbBr}_6\}$ -Oktaeder mit einer  $\{\text{SbBr}_5\}$ -Pyramide (quadratisch), b) Flächenverknüpfung zweier  $\{\text{SbBr}_6\}$ -Oktaeder.

Die Antimon-Brom<sub>terminal</sub>-Atomabstände liegen zwischen  $2,510 \text{ \AA}$  und  $3,070 \text{ \AA}$ , die verbrückenden Atomabstände zwischen  $2,766 \text{ \AA}$  und  $3,504 \text{ \AA}$ . ADONIN *et al.* fanden 2018 für die terminalen  $2,633 \text{ \AA}$  bis  $3,041 \text{ \AA}$  und für die verbrückenden Antimon-Brom-Atomabstände  $2,666 \text{ \AA}$  bis  $3,060 \text{ \AA}$ . Die hohe Varianz in den Antimon-Brom-Atomabständen in Verbindung **2** ist auf die Wechselwirkungen mit dem Porphyrinkation sowie die Fehlordnung in der Anionenstruktur zurückzuführen.

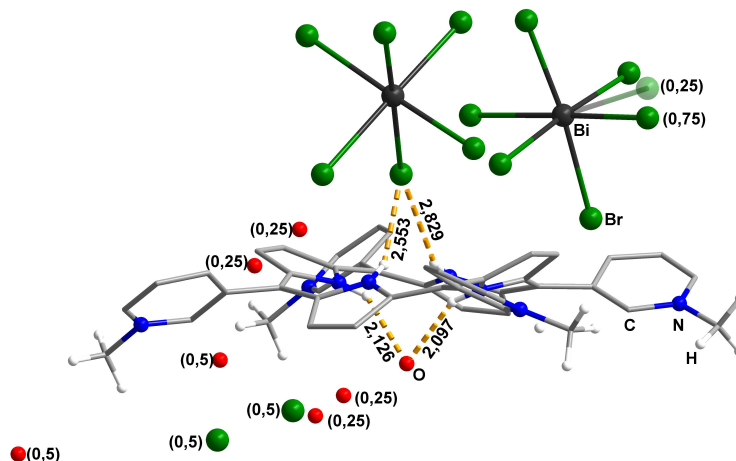
In Abbildung 4.6 ist die Elementarzelle von Verbindung **2** dargestellt. Die enthaltenen  $[\text{SbBr}_5(\text{MeOH})]^{2-}$ -Anionen sind als rote, die  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anionen als grüne Polyeder gekennzeichnet.



**Abbildung 4.6:** Elementarzelle von Verbindung **2** mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. [SbBr<sub>5</sub>(MeOH)]<sup>2-</sup>-Anionen als rote, [Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>-Anionen als grüne Polyeder (Sb = graublau, Br = grün, O = rot, C = grau, N = blau).

### 4.1.3 $[\text{H}_2\text{T}(3\text{-Py-CH}_3)\text{P}][\text{BiBr}_6]_2\text{HBr}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

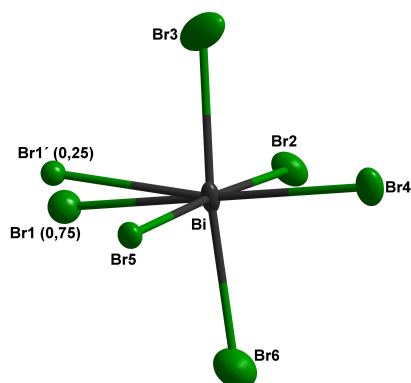
Unter solvothermalen Reaktionsbedingungen kristallisiert Verbindung **3** in Form von blauen Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. In Abbildung 4.7 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur gezeigt, in welchem die Anionen und das Kation sowie die enthaltenen Lösungsmittelmoleküle in Verbindung **3** dargestellt. Als gelb fragmentierte Linien sind die  $\text{NH}\cdots\text{Br}$ -Atomabstände gezeigt.



**Abbildung 4.7:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **3** in der „Kugel-Stab-Modell“-Ansicht.  $\text{NH}\cdots\text{Br}$ -Atomabstände als gelb fragmentierte Linien, dazu die Atomabstände in Å. Auftretende Fehlordnungen sind transparenter (50 %) dargestellt.

Die Verbindung setzt sich aus zwei unterschiedlich verzerrten  $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ -Anionen sowie aus einem zweifach protonierten und vierfach methyliertem Tetra(3-pyridyl)porphyrin ( $[\text{H}_2\text{T}(3\text{-Py-CH}_3)\text{P}]^{6+}$ ) zusammen. Das Porphyrinkation liegt in der Sattelform vor, bei dem die vier inneren protonierten Stickstoffatome alternierend nach oben und unten aus der Ebene ragen. Zudem wurden durch die Reaktionsführung alle Pyridylstickstoffatome methyliert, wodurch sich der Raumbedarf des Porphyrinkations weiter erhöht. Das Porphyrinrückgrat liegt gewellt vor, was auf die *vdW*-Abstoßung der Wasserstoffatome zurückzuführen ist. Eine Seite der inneren Wasserstoffatome des Porphyrinkations wird durch Wechselwirkungen mit einem  $\{\text{BiBr}_6\}$ -Oktaeder abgesättigt, die andere Seite von einem Wassermolekül. Es finden sich Wasserstoff-Brom-Atomabstände im Bereich von 2,553 Å bis 2,829 Å. In Verbindung  $[\text{Bi}(\text{bpy})\text{Br}_4][\text{bpyH}]$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridin) finden sich Wasserstoff-Brom-Atomabstände von 2,780 Å.<sup>[101]</sup> In der Kristallstruktur finden sich noch weitere Lösungsmittel-Moleküle.

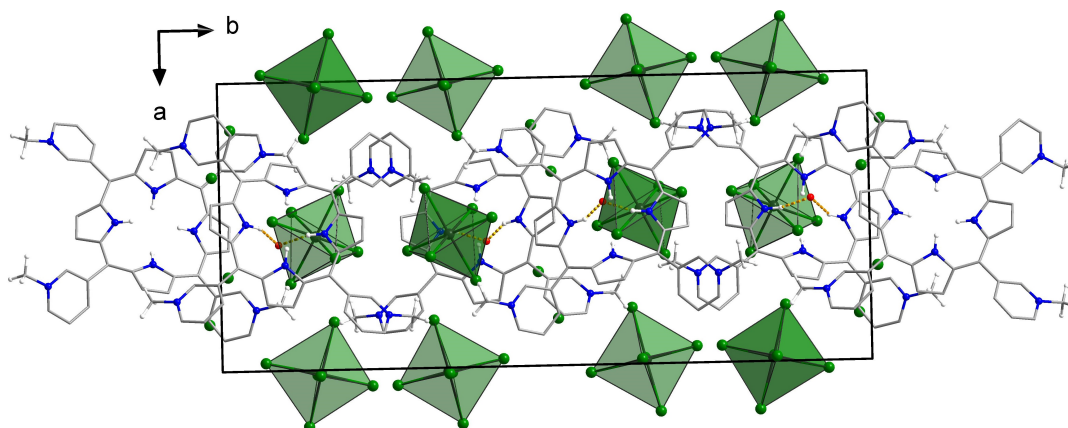
Bei der Betrachtung der zwei  $\{\text{BiBr}_6\}$ -Oktaeder fällt direkt auf, dass es bei einem Oktaeder zu einer Fehlordnung einer Bromidposition kommt. Diese Fehlordnung wird in Abbildung 4.8 genauer betrachtet.



Atome	Winkel in °
Br1 - Bi - Br1'	16
Br1 - Bi - Br3	94
Br1 - Bi - Br4	178
Br1 - Bi - Br5	89
Br1' - Bi - Br3	81
Br1' - Bi - Br4	166
Br1' - Bi - Br5	81

**Abbildung 4.8:**  $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ -Anion: a) Fehlordnung, b) Tabelle mit Angabe der Bindungswinkeln. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

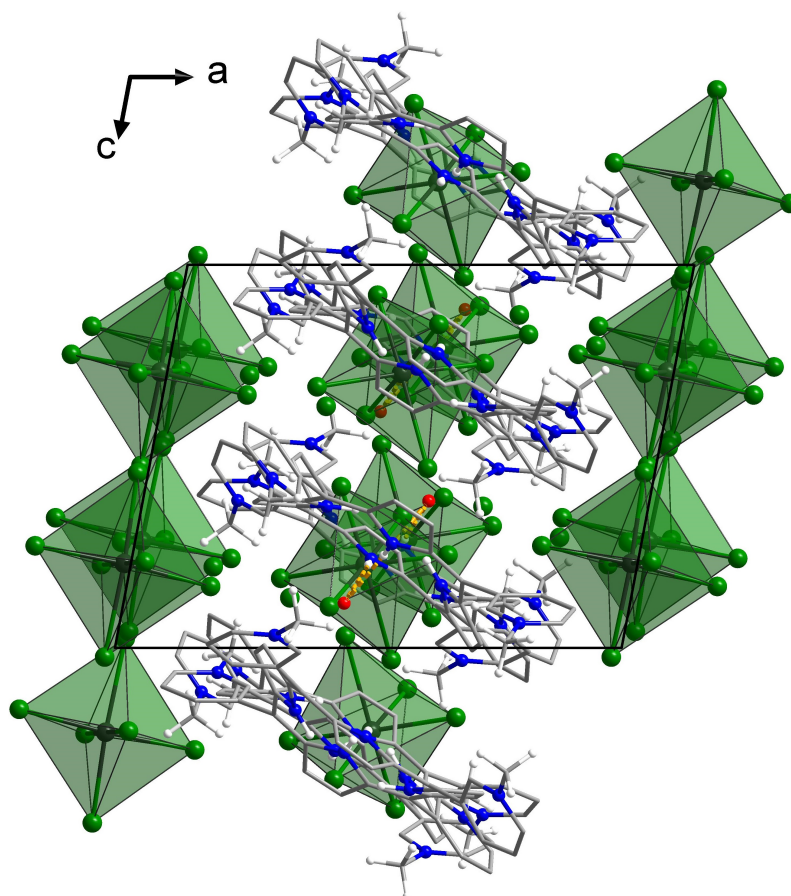
Die Bismut-Brom-Atomabstände liegen zwischen 2,691 Å und 3,251 Å, wobei der größte Bismut-Brom-Atomabstand zwischen dem Bismutatome und dem zum Wasserstoffatom koordinierenden Bromatom liegt. Entsprechend dazu findet man den kleinsten Bismut-Brom-Atomabstand in *trans*-Stellung dazu. In der Verbindung  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_3]_3[\text{BiBr}_6]$  finden PŁOWAŚ *et al.* Bismut-Brom-Atomabstände von 2,797 Å bis 2,915 Å.<sup>[102]</sup> In der hier gezeigten Verbindung **3** ist der Abstandsbereich weitaus größer, was auf die Wechselwirkungen mit den inneren Wasserstoffatomen des Kations zurückzuführen ist. In Abbildung 4.9 ist die Elementarzelle von Verbindung **3** mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse dargestellt.



**Abbildung 4.9:** Elementarzelle von Verbindung **3** mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Die  $\{\text{BiBr}_6\}$ -Oktaeder sind als grüne Polyeder dargestellt (Bi = schwarz, Br = grün, C = grau, N = blau, O = rot, H = weiß).

In Abbildung 4.10 ist die Elementarzelle von Verbindung **3** mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse dargestellt.





**Abbildung 4.10:** Elementarzelle von Verbindung **3** mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Die  $\{\text{BiBr}_6\}$ -Oktaeder sind als grüne Polyeder dargestellt (Bi = schwarz, Br = grün, C = grau, N = blau, O = rot, H = weiß).

## 4.2 Substituierte Phenylporphyrine

Bei den verwendeten substituierten Phenylporphyrinen ( $T(\text{Ph-a})P$  ( $a = \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NEt}_2, \text{OH}, \text{COOH}, \text{Cl}$ ) ist das Porphingrundgerüst an seinen *meso*-Positionen mit substituierten Phenylresten versehen. Diese Reste befinden sich immer in der *para*-Position am Phenylrest.

Hier wurden eine Vielzahl an verschiedenen Resten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften verwendet um so den Einfluss auf die Bildung von Halogenido-bismutat- und Halogenidoantimonat-Anionen untersuchen zu können.

Ich habe diese sechs Porphyrine vor allem in solvothermalen Reaktionen getestet, jedoch habe ich auch einige Reaktionen in Lösungen durchgeführt. Der Vorteil der solvothermalen Reaktionen ist, dass sich durch den erhöhten Druck Löslichkeiten verbessern und so eine Reaktion bevorzugt ablaufen kann. Alle Umsetzungen fanden im sauren Milieu statt, da die Porphyrin-Disäure als Gegenion für Hauptgruppen-halogenidometallat-Verbindungen dienen sollten. Die Reaktionstemperaturen bei den solvothermalen Umsetzungen wurden von 120 °C bis 180 °C variiert, wobei sich 160 °C als zielführend erwiesen hat.

Die Umsetzungen der vier substituierten Phenylporphyrinen  $T(\text{Ph-NEt}_2)P$ ,  $T(\text{Ph-OH})P$ ,  $T(\text{Ph-COOH})P$  und  $T(\text{Ph-Cl})P$  lieferten lediglich amorphe oder mikrokristalline Produkte, welche leider nicht weiter charakterisiert werden konnten. Die Umsetzungen von  $T(\text{Ph-CH}_3)P$  führten lediglich zu HX-Salzen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Bei Verbindung **5** handelt es sich um ein neues HBr-Salz des Tolymporphyrins ( $T(\text{Ph-CH}_3)P$ ). Bei den Umsetzungen von  $T(\text{Ph-NH}_2)P$  wurden fast ausschließlich amorphe Produkte erhalten, jedoch war es mir möglich Verbindung **4** zu erhalten, in welcher alle Anilinreste *in-situ* vollständig methyliert wurden. In Tabelle 4.3 ist eine Übersicht über die zwei Verbindungen zusammengestellt.

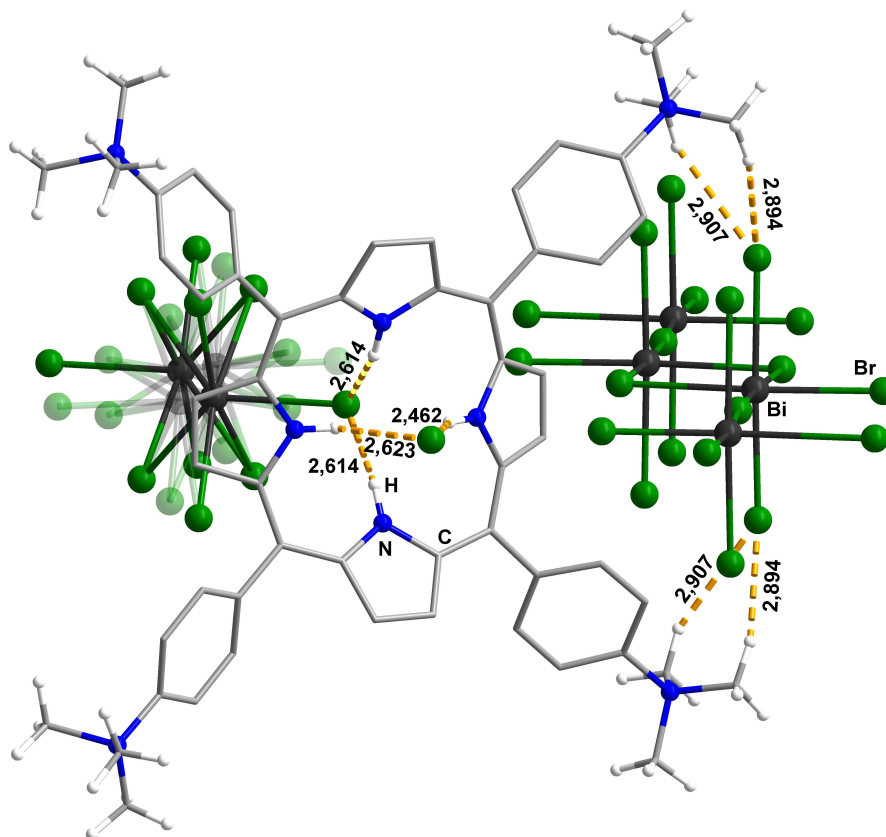
**Tabelle 4.3:** Verbindungen mit substituierten Phenylporphyrinen (**4** und **5**).

Verbindung	Porphyrin	Umsetzung	Bemerkung
<b>4</b>	$T(\text{Ph-NH}_2)P$	solvothermal	$\text{BiBr}_3$ , HBr, MeOH, 160 °C
<b>5</b>	$T(\text{Ph-CH}_3)P$	solvothermal	$\text{BiBr}_3$ , HBr, MeOH, 160 °C



### 4.2.1 $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph}-\text{N}(\text{CH}_3)_3)\text{P}]_4[\text{Bi}_2\text{Br}_9]_4[\text{Bi}_4\text{Br}_{20}]\cdot 4\text{Br}$ (4)

Unter solvothermalen Reaktionsbedingungen kristallisiert Verbindung **4** in Form von grünen Planken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/m$ . In der Elementarzelle ist eine Formeleinheit enthalten. In Abbildung 4.11 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur gezeigt, in welchem die Anionen und das Kation in Verbindung **4** dargestellt. Als gelb fragmentierte Linien sind die  $\text{NH}\cdots\text{Br}$ -Atomabstände gezeigt und in transparent (50 %) die Fehlordnungen im  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anion.



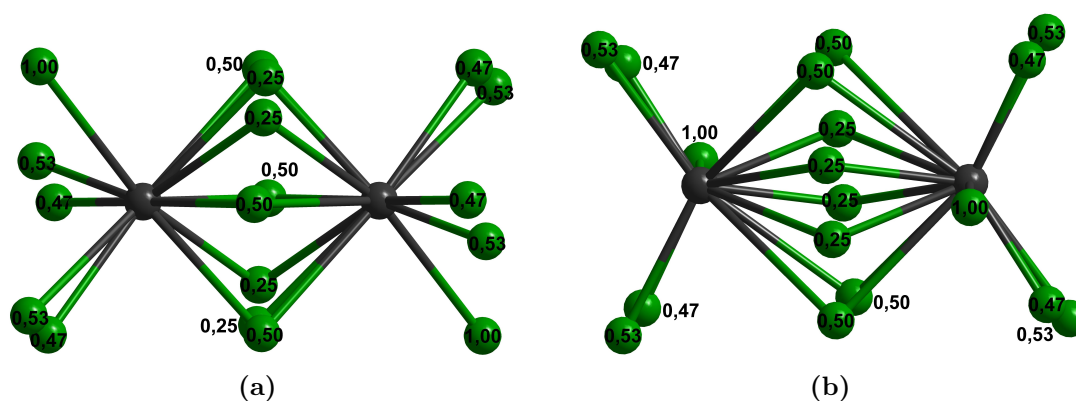
**Abbildung 4.11:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **4** in der „Kugel-Stab-Modell“-Ansicht. Die  $\text{NH}\cdots\text{Br}$ -Atomabstände sind als gelb fragmentierte Linien und in transparent (50 %) die Fehlordnungen im  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anion gezeigt.

Der anionische Teil in Verbindung **4** setzt sich aus einer  $[\text{Bi}_4\text{Br}_{20}]^{8-}$ -Anionenkette,  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anionen sowie Bromid-Ionen zusammen. Als Gegenion finden sich zweifach protonierte und zwölfmal methylierte Tetra(4-aminophenyl)porphyrine ( $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph}-\text{N}(\text{CH}_3)_3)\text{P}]^{6+}$ ). Das Porphyrinkation liegt in der gewellten Form vor, bei der die vier inneren protonierten Stickstoffatome alternierend nach oben und unten aus der Porphyrinrückgrat-Ebene ragen. Hierdurch entsteht die Sattelkonformation des Porphyrinrückgrates, welche auf die *vdW*-Abstoßung der Wasserstoffatome zurückzuführen ist. Zudem wurden durch die Reaktionsführung alle Anilinstickstoffatome vollständig methyliert, wodurch sich der Raumbedarf des Porphyrinkations

weiter erhöht. Eine Seite der inneren Wasserstoffatome des Porphyrinkations wird durch das  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anion abgesättigt, die andere Seite von dem Bromid-Ion. Die  $[\text{Bi}_4\text{Br}_{20}]^{8-}$ -Anionenkette wechselwirkt mit den Methylgruppen an den Anilinstickstoffatomen. Hierbei zeigt sich, dass sich die Porphyrinkationen zwischen zwei solcher  $[\text{Bi}_4\text{Br}_{20}]^{8-}$ -Anionenketten anordnet. Es finden sich Brom-Wasserstoff-Atomabstände im Bereich von 2,462 Å bis 2,907 Å. TAHERI *et al.* zeigen in Verbindung  $[\text{Bi}(\text{bpy})\text{Br}_4][\text{bpyH}]$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridin) Wasserstoff-Brom-Atomabstände von 2,780 Å.<sup>[101]</sup>

Das  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anion liegt stark fehlgeordnet vor, wie es bereits aus Abbildung 4.11 erkennbar ist. Die Bismut-Brom-Atomabstände liegen zwischen 2,701 Å und 3,055 Å, wobei die verbrückenden Halogenide die größeren Atomabstände zum Bismutatatom zeigen (2,981 Å - 3,055 Å). JAKUBAS *et al.* zeigten, dass die Bismut-Brom-Atomabstände in der Verbindung  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9]$  für den Bismut-Brom<sub>terminal</sub>-Atomabstand im Bereich von 2,690 Å - 2,712 Å und für den Bismut-Brom<sub>verbrückend</sub>-Atomabstand im Bereich von 3,038 Å - 3,053 Å liegen.<sup>[103]</sup>

In Abbildung 4.12 ist das  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anion mit den entsprechenden Fehlordnungen dargestellt. Es ist erkennbar, dass das Molekül fast eine 1:1 Besetzungsverhältnis aufweist (0,53:0,47) und dass alle Bismut- und Brom-Atome von Fehlordnungen betroffen sind.

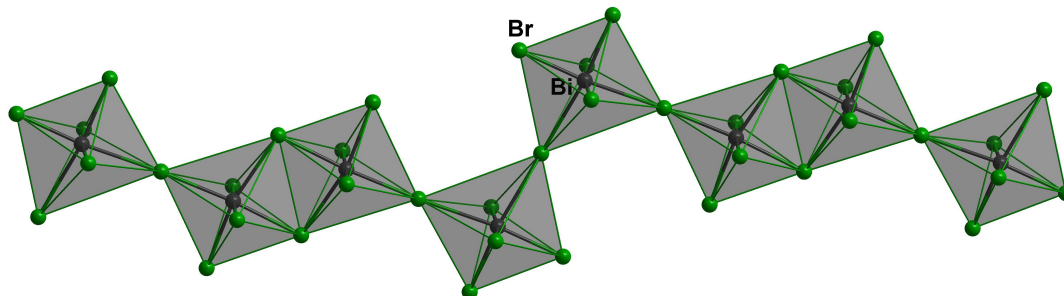


**Abbildung 4.12:** Anionenstruktur des  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{2-}$ -Anions (Bi = schwarz, Br = grün) in Verbindung **4** a) 53 % Besetzung, b) 47 % Besetzung.

Die  $[\text{Bi}_4\text{Br}_{20}]^{8-}$ -Anionenkette stellt ein neues Anionenstrukturmotiv dar. Es baut sich aus verknüpften  $\{\text{BiBr}_6\}$ -Oktaedern auf, bei welchem immer abwechselnd zwei Eckenverknüpfungen auf eine Kantenverknüpfung folgen. Es treten Bismut-Brom-Atomabstände von 2,693 Å bis 3,208 Å auf (verbrückende Bi-Br-Atomabstände: 2,858 Å - 3,208 Å). Im Jahr 2017 beschrieben PANDEY *et al.* eine  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anionen-kette in Verbindung  $[(\text{C}_{12}\text{H}_{17})\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9]_\infty$ , in der die  $\{\text{BiBr}_6\}$ -Oktaeder abwechselnd ecken- und kantenverknüpft vorliegen. In dieser  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anionen-kette liegen die Bismut-Brom-Atomabstände zwischen 2,654 Å und 3,188 Å.<sup>[104]</sup> Wobei die

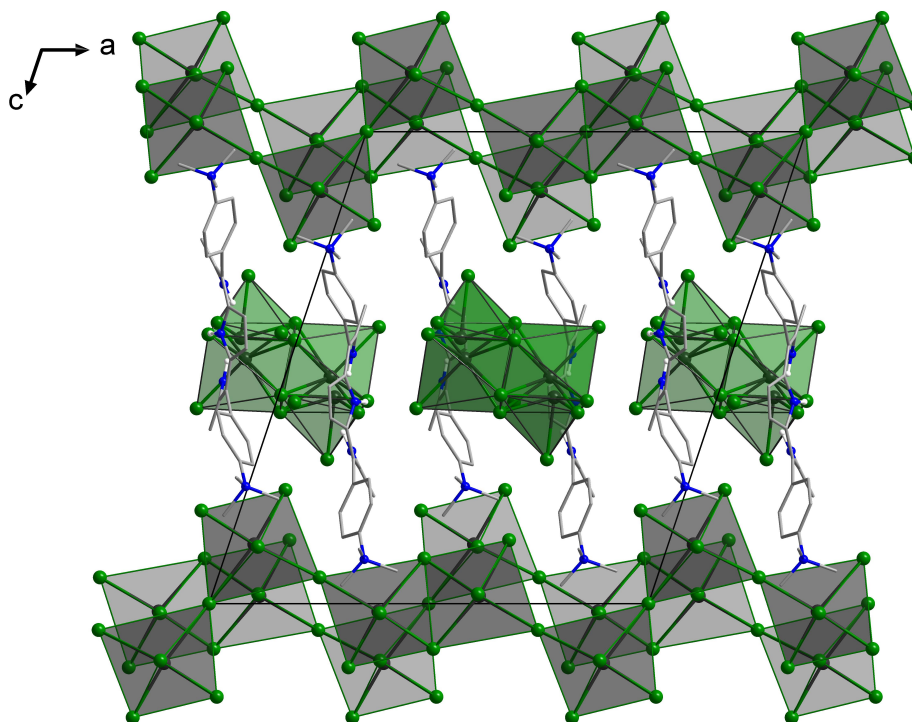
verbrückenden Bismut-Brom-Atomabstände im Bereich von 2,990 Å bis 3,188 Å vorkommen.

In Abbildung 4.13 ist die  $[\text{Bi}_4\text{Br}_{20}]^{8-}$ -Anionen-kette aus Verbindung **4** gezeigt.



**Abbildung 4.13:** Ansicht der  $[\text{Bi}_4\text{Br}_{20}]^{8-}$ -Anionen-kette in Verbindung **4**, welche als graue Polyeder dargestellt ist.

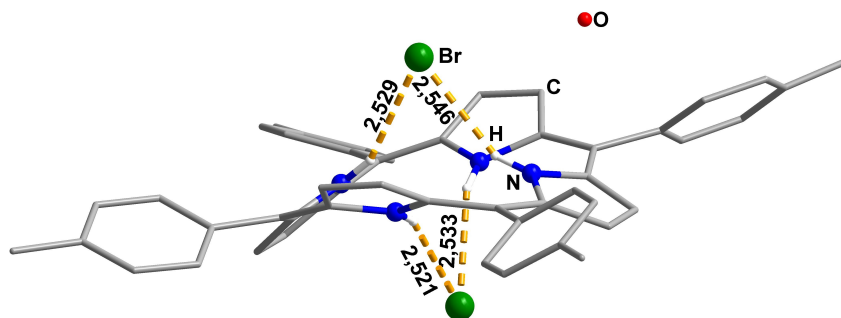
In Abbildung 4.14 ist die Elementarzelle von Verbindung **4** mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse dargestellt. Die  $[\text{Bi}_4\text{Br}_{20}]^{8-}$ -Anionen-kette ist in Form von grauen, verknüpften Polyedern und die  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anionen sind als grüne Polyeder dargestellt.



**Abbildung 4.14:** Elementarzelle von Verbindung **4** mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse.  $[\text{Bi}_4\text{Br}_{20}]^{8-}$ -Anionen-kette als graue,  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anionen als grüne Polyeder dargestellt (Bi = schwarz, Br = grün, C = grau, N = blau, H = weiß).

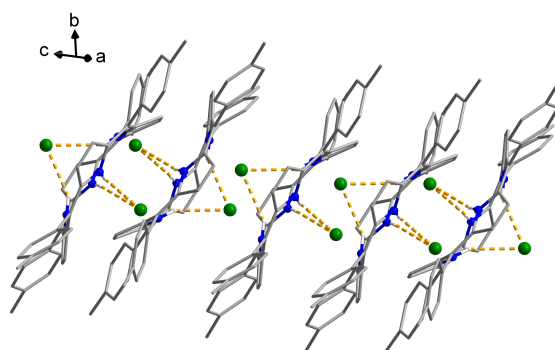
### 4.2.2 $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph}-\text{CH}_3)\text{P}]_2 \cdot 4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)

Unter solvothermalen Reaktionsbedingungen kristallisiert Verbindung **5** in Form von blauen Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle ist eine Formeleinheit enthalten. In Abbildung 4.15 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **5** gezeigt, in welchem die Anionen und das Kation sowie das Lösungsmittel zu erkennen.

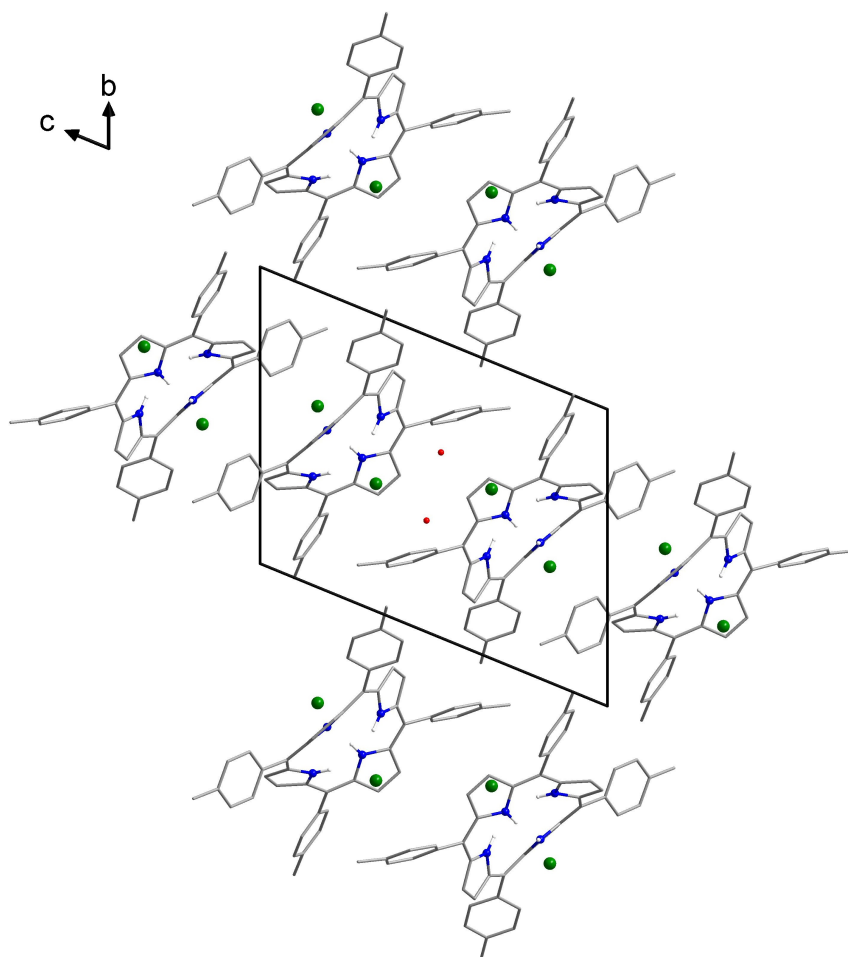


**Abbildung 4.15:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **5** in der „Kugel-Stab-Modell“-Ansicht. Die  $\text{NH} \cdots \text{Br}$ -Atomabstände sind als gelb fragmentierte Linien dargestellt, dazu die Abstände in Å.

Verbindung **5** stellt ein HBr-Salz des Tetra(tolyl)porphyrins dar. Sie besteht aus zwei Bromid-Ionen und einem zweifach protoniertem Tetra(tolyl)porphyrin ( $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph}-\text{CH}_3)\text{P}]^{2+}$ ). Die Wasserstoffatome des Porphyrinkations liegen in einer Sattelkonformation vor, wodurch es zu einer Verdrehung des Porphyrinrückgrades kommt. In der Verbindung sind zusätzlich zwei Wassermoleküle enthalten. Die Bromid-Ionen wechselwirken mit den Pyrrolwasserstoffatomen. Es treten Wasserstoff-Brom-Atomabstände von 2,521 Å bis 2,546 Å auf. ALI *et al.* finden in der Verbindung  $[\text{bpyH}_2] \cdot 2\text{Br}$  Wasserstoff-Brom-Atomabstände von 2,349 Å bis 2,371 Å.<sup>[105]</sup> GRUBISHA *et al.* berichteten 2008 über die Verbindung  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph}-\text{CH}_3)\text{P}] \cdot 2\text{Cl} \cdot 7\text{CHCl}_3$ , ein HCl-Salz des Tetra(tolyl)porphyrins.<sup>[106]</sup> Diese zeigt eine gänzlich andere Anordnung der Kationen als die, die in Verbindung **5** zu beobachten ist. In Abbildung 4.16 ist die strangartige Anordnung der Porphyrinkationen und in Abbildung 4.17 die Elementarzelle mit Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse gezeigt.



**Abbildung 4.16:** Kristallstrukturausschnitt von Verbindung **5**: Gestapelte Porphyrinkationen mit Bromidionen und den  $\text{NH} \cdots \text{Br}$ -Atomabständen als fragmentierte gelbe Linien (Br = grün, C = grau, N = blau, O = rot, H = weiß).



**Abbildung 4.17:** Elementarzelle von Verbindung **5** mit Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse (Br = grün, C = grau, N = blau, H = weiß).

### 4.3 Phenylporphyrin

In diesem Abschnitt werden Umsetzungen und die daraus erhaltenen Ergebnisse mit Tetra(phenyl)porphyrin betrachtet. Es handelt sich um das einfachste *meso*-substituierte Porphin.

Neben den publizierten Verbindungen  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiX}_5]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}/\text{Br}$ ) war es mir möglich die Verbindungen **6** und **7** darzustellen. In diesen lassen sich jedoch nicht die wie in der publizierten Verbindung isolierte quadratische Pyramiden als Anionenmotiv beobachten sondern polymere bzw. mehrkernige Anionen. Mit Antimonhalogeniden war es mir nicht möglich einkristalline Verbindungen zu erhalten, jedoch wurden dort auch nicht so viele Versuchsreihen durchgeführt. In Tabelle 4.4 ist eine Übersicht über die zwei Verbindungen zusammengestellt.

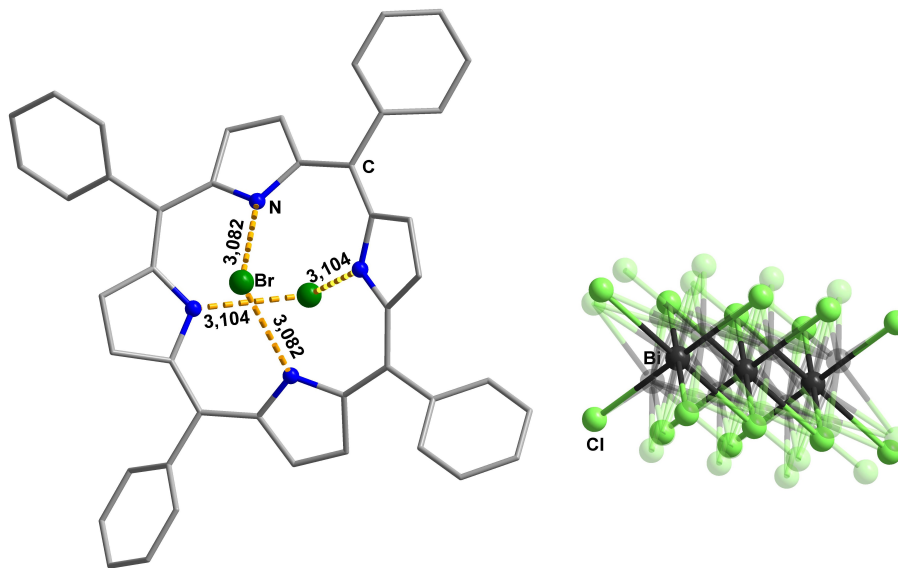
**Tabelle 4.4:** Verbindungen mit Phenylporphyrinen (**6** und **7**).

Verbindung	Porphyrin	Umsetzung	Bemerkung
<b>6</b> *	T(Ph)P	solvothermal	$\text{BiCl}_3$ , $\text{HCl}$ , $\text{MeOH}$ , $120^\circ\text{C}$
<b>7</b>	T(Ph)P	solvothermal	$\text{BiI}_3$ , $\text{HI}$ , $\text{MeOH}$ , $150^\circ\text{C}$

\* Einkristallstrukturmodell

### 4.3.1 $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiCl}_4]\text{Br}$ (**6**)

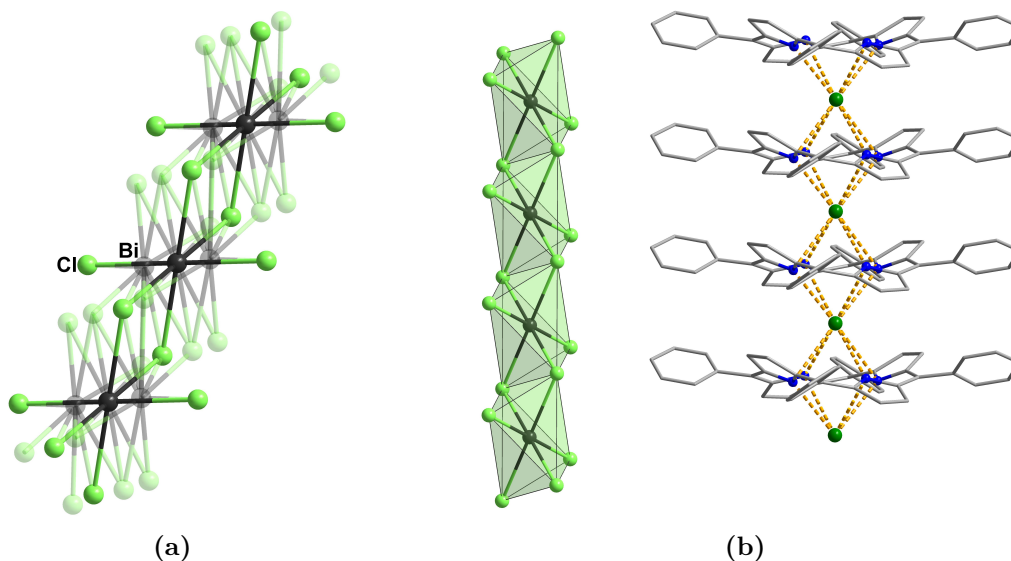
Unter solvothermalen Reaktionsbedingungen kristallisiert Verbindung **6** in Form von blauen Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Cc$ . In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **6** ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Stickstoff-Brom-Atomabstände sind als gelb fragmentierte Linien gezeigt, die Fehlordnungen in der  $[\text{BiCl}_4]^-$ -Anionen-kette sind transparenter (50 %) dargestellt.



**Abbildung 4.18:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **6** in der „Kugel-Stab-Modell“-Ansicht. Die gelb fragmentierten Linien stellen die Stickstoff-Brom-Atomabstände dar und die Fehlordnungen sind transparenter (50 %) dargestellt.

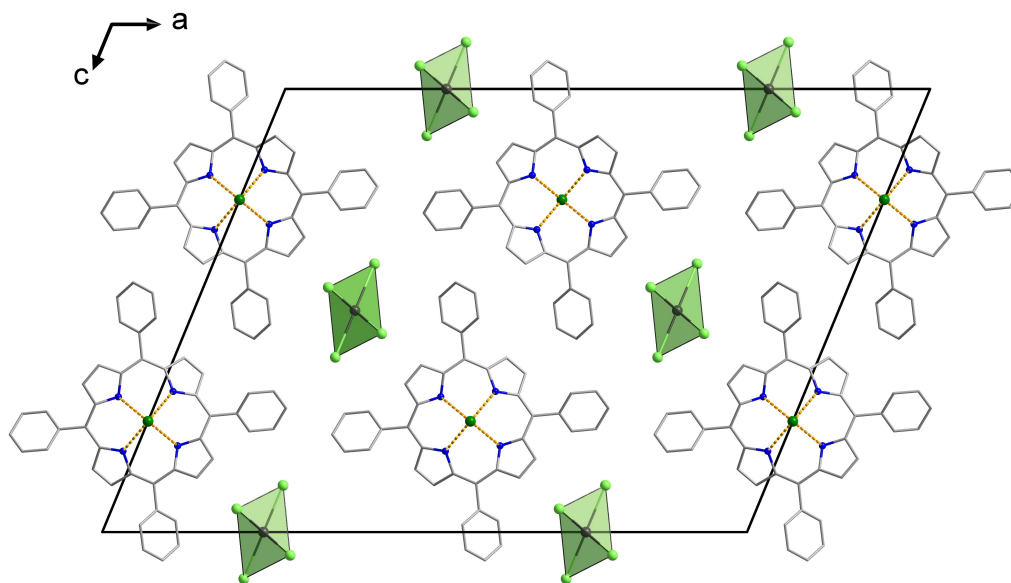
Verbindung **6** baut sich aus einem zweifach protonierten Tetra(phenyl)porphyrin ( $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]^{2+}$ ), einer  $[\text{BiCl}_4]^-$ -Anionen-kette und einem Bromidion auf. Die Anionen-kette ist aus kantenverknüpften  $\{\text{BiCl}_6\}$ -Oktaeder aufgebaut. Die Stickstoff-Brom-Atomabstände liegen bei 3,082 Å, in Verbindung  $[\text{bpyH}_2]\cdot 2\text{Br}$  findet man diese von 3,146 Å bis 3,178 Å.<sup>[105]</sup> Die Datenqualität der Einkristallmessung lässt eine Unsicherheit bei der Dateninterpretation zu, jedoch erlauben die Daten ein Strukturmodell zu erläutern. In der Anionen-kette erkennt man Fehlordnungen auf allen Bismut- und Chlor-Atompositionen. Jedoch lässt sich eine neue Art der Verknüpfung erkennen. Bisherige Beispiele in der Literatur zeigen zueinander versetzte kantenverknüpfte  $\{\text{BiX}_6\}$ -Oktaeder.<sup>[25]</sup> In unserem Beispiel beobachtet man jedoch keine Versetzung der  $\{\text{BiX}_6\}$ -Oktaeder, sondern immer die gleichen Chloratome nehmen an den Verknüpfungen teil. In Abbildung 4.19a) ist die  $[\text{BiCl}_4]^-$ -Anionen-kette dargestellt und in Abbildung 4.19b) ist die Anionen-kette ohne Fehlordnungen sowie die Porphyrinstränge mit Bromidionen und gelb fragmentierten Stickstoff-Brom-Atomabständen gezeigt.





**Abbildung 4.19:** a) Ansicht der  $[\text{BiCl}_4]^-$ -Anionenkette in Verbindung 6, die Fehlorderungen sind transparenter (50 %) dargestellt, b) Anionenkette ohne Fehlorderungen und Porphyrinstränge mit Bromidionen und gelb fragmentierten Stickstoff-Brom-Atomabständen (Bi = schwarz, Br = grün, Cl = hellgrün, C = grau, N = blau).

In Abbildung 4.20 ist ein Kristallstrukturausschnitt von Verbindung 6 mit Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse gezeigt.

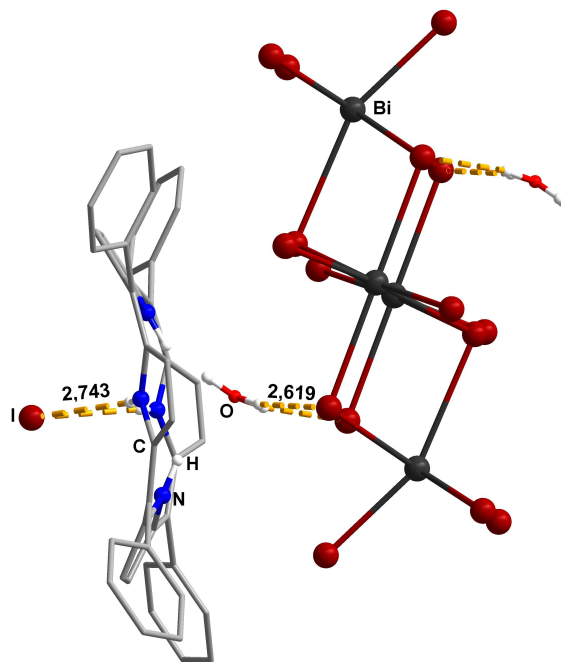


**Abbildung 4.20:** Elementarzelle von Verbindung 6 mit Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse mit gelb fragmentierten Linien, welche die Stickstoff-Brom-Atomabstände darstellen (Bi = schwarz, Br = grün, Cl = hellgrün, C = grau, N = blau).



### 4.3.2 $[\text{H}_2\text{T(Ph)P}]_4(\text{Bi}_4\text{I}_{16})_2 \cdot 2\text{HI} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7)

Unter solvothermalen Reaktionsbedingungen kristallisiert Verbindung **7** in Form von dunkelblauen Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/m$ . In der Elementarzelle ist eine Formeleinheit enthalten. Ein Kristallstrukturausschnitt, in welchem die Anionen und das Kation aus Verbindung **7** gezeigt sind, ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Gelb fragmentierte Linien kennzeichnen die  $\text{H} \cdots \text{I}$ -Atomabstände, welche in Å aufgeführt sind.

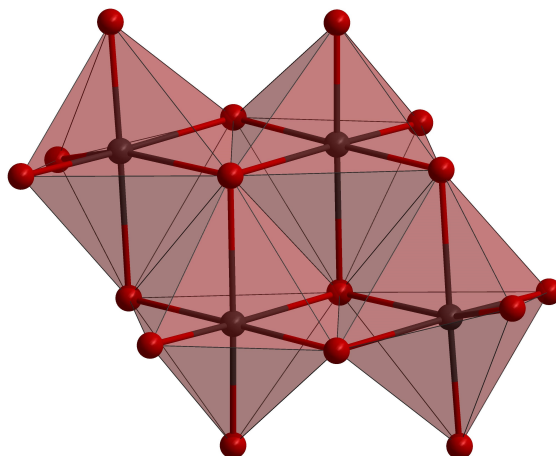


**Abbildung 4.21:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **7** in der „Kugel-Stab-Modell“-Ansicht. Die gelb fragmentierte Linien kennzeichnen die  $\text{H} \cdots \text{I}$ -Wechselwirkungen, die Wasserstoff-Iod-Atomabstände in Å.

In Verbindung **7** treten  $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ -Anionen auf, welche aus vier flächenverknüpften  $\{\text{BiI}_6\}$ -Oktaedern aufgebaut sind. Bei dem Kation handelt es sich um das zweifach protonierte Tetra(phenyl)porphyrin ( $[\text{H}_2\text{T(Ph)P}]^{2+}$ ). Dieses liegt in der Sattelform (gewellt) vor, ein für protonierte Porphyrine typisches Strukturmotiv. Zusätzlich findet man in der Elementarzelle noch vier Wassermoleküle.

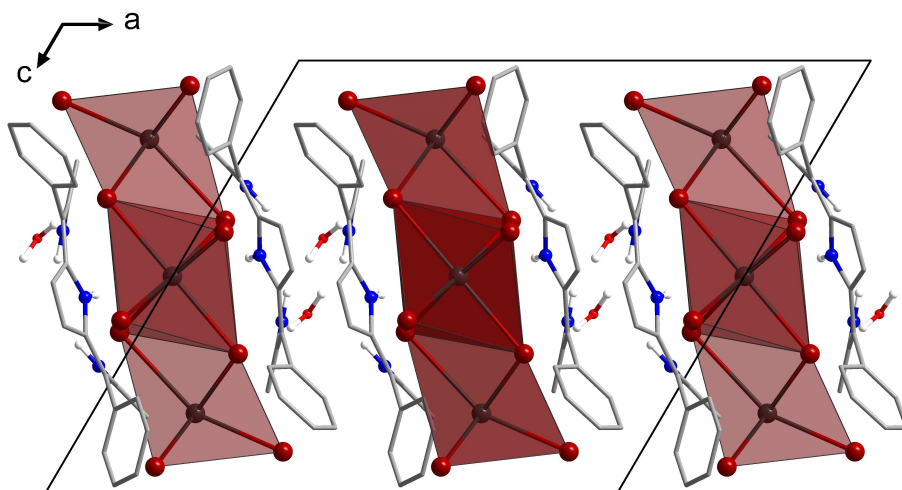
Es treten Wasserstoff-Iod-Atomabstände von 2,619 Å bis 2,746 Å auf. BUIKIN *et al.* berichten in Verbindung  $[2\text{-NH}_2\text{PyH}][\text{BiI}_4]$  von Wasserstoff-Iod-Atomabständen im Bereich von 2,899 Å bis 3,092 Å.<sup>[107]</sup>

Im  $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ -Anion findet man Bismut-Iod-Atomabstände im Bereich von 2,854 Å bis 3,398 Å. DENNINGTON und WELLER zeigten im Jahr 2018 in der Verbindung  $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2]_2[\text{Bi}_4\text{I}_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Bismut-Iod-Atomabstände zwischen 2,905 Å und 3,330 Å.<sup>[108]</sup> In Abbildung 4.22 ist das  $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ -Anion aus Verbindung **7** dargestellt.



**Abbildung 4.22:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **7**: Ansicht des  $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ -Anions (Bi = schwarz, I = dunkelrot).

In Abbildung 4.23 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **7** (Elementarzelle) dargestellt. Hier zeigt sich, dass sich die  $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ -Anionen zwischen zwei  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]^{2+}$ -Kationen anordnen.

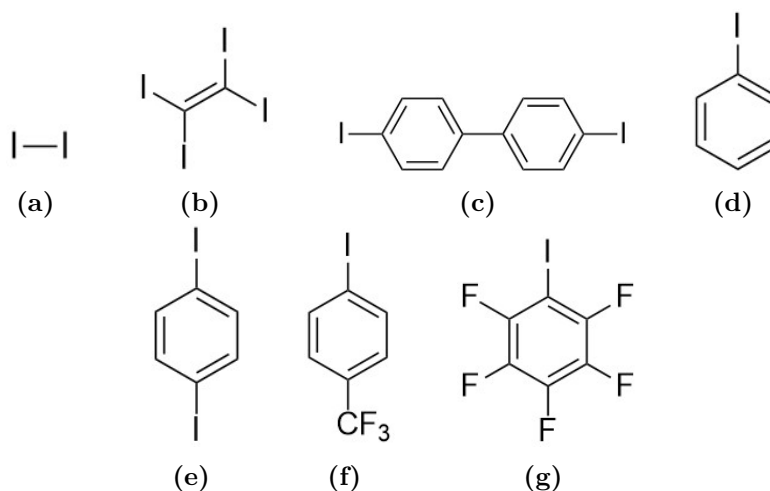


**Abbildung 4.23:** Elementarzelle von Verbindung **7** mit Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (Bi = schwarz, I = dunkelrot, C = grau, N = blau, O = rot, H = weiß).

## 4.4 Kronenether

Um das Modellsystem für  $\text{BiI}_3$ -Oberflächen zu entwickeln, hatte ich mich entschlossen  $\text{BiI}_3$ -Kronenether-Komplexe darzustellen, welche ich mit Halogenbrückendonoren kristallisiere.

Die Wahl fiel auf die zwei Kronenether 12-K-4 und 15-K-5 sowie insgesamt sieben verschiedene iodierter Moleküle, die als Halogenbrückendonoren fungieren sollten. Bei diesen handelt es sich um Iod, Tetraiodethylen (TIE), 4,4'-Diiodbiphenyl, Iodbenzol, 1,4'-Diiodbenzol, 4-Iodbenzotrifluorid und Iodpentafluorobenzol. In Abbildung 4.24 sind die verwendeten Halogenbrückendonoren als Valenzstrichformel dargestellt.



**Abbildung 4.24:** Verwendete Halogenbrückendonoren a) Iod, b) Tetraiodethylen (TIE), c) 4,4'-Diiodbiphenyl, d) Iodbenzol, e) 1,4'-Diiodbenzol, f) 4-Iodbenzotrifluorid, g) Iodpentafluorobenzol.

Es wurden sowohl Umsetzungen in Lösungen als auch solvothermale Reaktionen durchgeführt. Die Reaktionsdauer und -temperatur sowie die Stöchiometrie wurden variiert. Dadurch zeigte sich bereits nach kurzer Zeit, dass die solvothermalen Umsetzungen in diesem Fall keine gute Reaktionsmethode darstellt, da es immer zur Bildung von Halogidobismutat-Anionen kam (Verbindungen **9** und **10**). In Lösung war es möglich die publizierten Verbindungen  $(15\text{-K-5})\text{BiI}_3$  und  $(15\text{-K-5})\text{BiI}_3 \cdot 0,5\text{TIE}$  darzustellen. Ebenso kristallisierte aus Lösung Verbindung **8**.

Abgesehen von TIE war es mit keinem der aufgeführten Halogenbrückendonoren möglich  $\text{BiI}_3$ -Kronenether-Komplexe darzustellen. In den meisten Fällen kam es nur zu Bildung der entsprechenden  $\text{BiI}_3$ -Kronenether-Komplexe ohne Halogenbrückendonor oder es kristallisierte der Halogenbrückendonor aus. In Tabelle 4.5 ist eine Übersicht über die drei Verbindungen zusammengestellt.

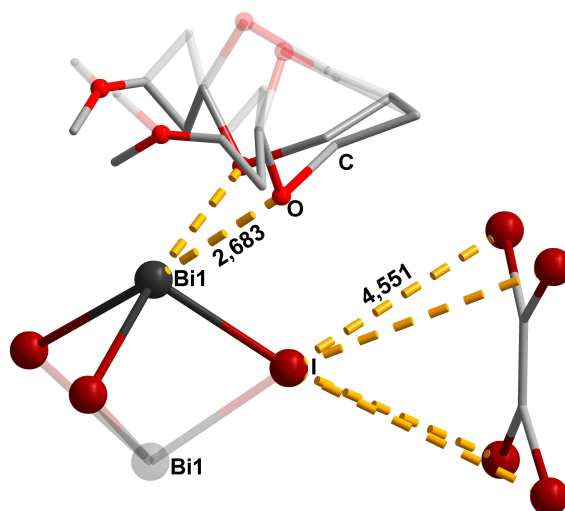
**Tabelle 4.5:** Verbindungen mit Kronenethern (**8**, **9** und **10**).

Verbindung	Krone	Umsetzung	Bemerkung
<b>8*</b>	12-K-4	in Lösung	BiI <sub>3</sub> , TIE, MeCN, Reflux
<b>9*</b>	12-K-4	solvothermal	BiI <sub>3</sub> , TIE, MeCN, 150 °C
<b>10*</b>	15-K-5	solvothermal	BiI <sub>3</sub> , TIE, MeCN, 150 °C

\* Einkristallstrukturmodelle

#### 4.4.1 (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>)BiI<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>I<sub>4</sub> (**8**)

In Lösung kristallisiert Verbindung **8** in Form von gelben Stab-Bruchstücken im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pmma*. In der Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten enthalten. In Abbildung 4.25 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur gezeigt, in welchem die einzelnen Bausteine in Verbindung **8** zu sehen sind. Gelb fragmentierte Linien symbolisieren die Bismut-Sauerstoff-Atomabstände und die Iod<sub>BiI<sub>3</sub></sub>-Iod<sub>TIE</sub>-Atomabstände (TIE = Tetraiodethylen), dazu die Atomabstände in Å.

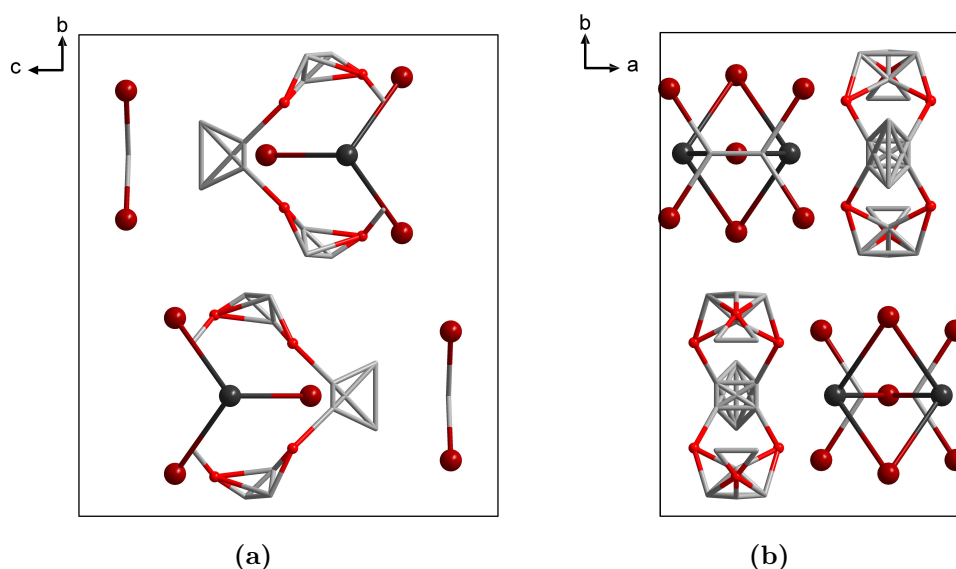


**Abbildung 4.25:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **8** in der „Kugel-Stab-Modell“-Ansicht. Die gelb fragmentierten Linien zeigen die Bismut-Sauerstoff-Atomabstände sowie die Iod<sub>BiI<sub>3</sub></sub>-Iod<sub>TIE</sub>-Atomabstände in Å. Die Fehlordnung im aufgebrochenen Kronenether (12-K-4) ist transparenter (50 %) dargestellt.

Im Fall dieser Reaktionsführung kam es zu einem Bindungsbruch im Kronenether (12-K-4). Zusätzlich findet man in der Kristallstruktur BiI<sub>3</sub>- und TIE-Moleküle. Es ist direkt erkennbar, dass der offene Kronenether durch seine große Flexibilität stark fehlgeordnet ist. Die Datenqualität der Einkristallmessung lässt eine Unsicherheit bei der Dateninterpretation zu, jedoch erlauben die Daten ein Struktur-

modell zu erläutern. Die Datenqualität erlaubte keine ausreichende Verfeinerung des stark fehlgeordneten und aufgebrochenen Kronenethers, wodurch es nur möglich war, einen Strukturvorschlag zu erarbeiten. Die Bismut-Iod-Atomabstände liegen zwischen  $2,609 \text{ \AA}$  und  $2,952 \text{ \AA}$ . Diese sind etwas kürzer als in festem  $\text{BiI}_3$ . Die  $\text{Iod}_{\text{BiI}_3}\text{-Iod}_{\text{TIE}}$ -Atomabstände liegen bei  $4,551 \text{ \AA}$ . In der Verbindung  $\text{Benzo}(15\text{-K-5})\text{BiI}_3(\text{I}_2)$  zeigen FIOŁKA *et al.* Bismut-Iod-Atomabstände von  $2,873 \text{ \AA}$  und  $2,964 \text{ \AA}$  und  $\text{Iod}_{\text{BiI}_3}\text{-Iod}_{\text{I}_2}$ -Atomabstände von  $3,350 \text{ \AA}$ .<sup>[109]</sup>

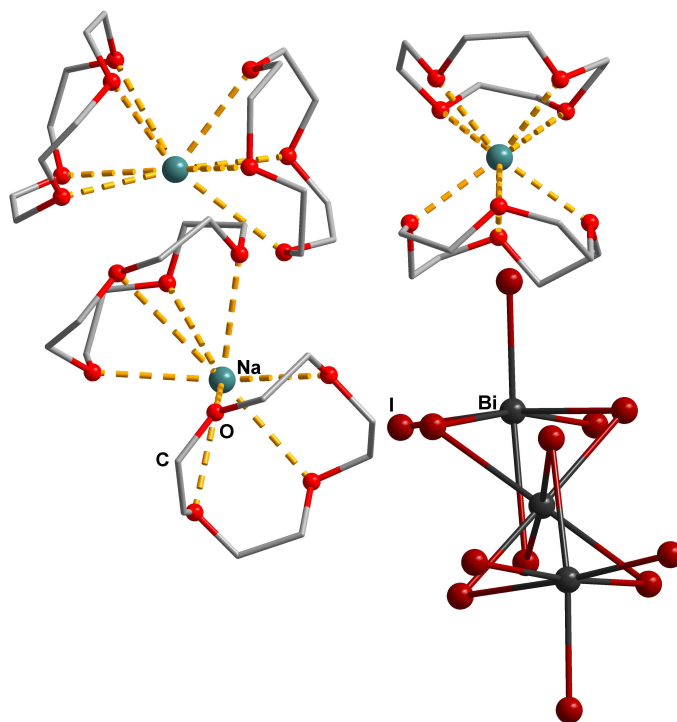
In Abbildung 4.26 ist die Elementarzelle in Verbindung **8** mit Blick entlang verschiedener kristallographischer Achsen gezeigt. Die Fehlordnungen wurden in diesen Ansichten belassen.



**Abbildung 4.26:** Elementarzelle von Verbindung **8** (Bi = schwarz, I = dunkelrot, C = grau, O = rot) mit Blick entlang der kristallographischen a) *a*-Achse und b) *c*-Achse (b))

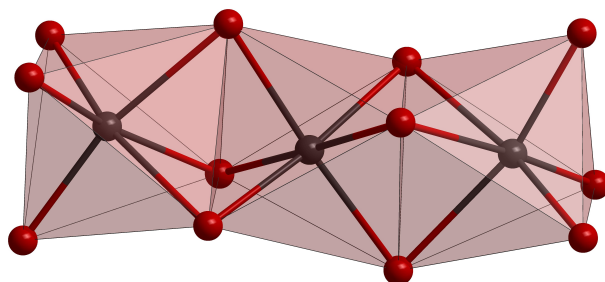
#### 4.4.2 $[(12\text{-K-4})_2\text{Na}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ (**9**)

Unter solvothermalen Reaktionsbedingungen kristallisiert Verbindung **9** in Form von orangefarbenen Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. In Abbildung 4.27 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur gezeigt, in welchem die Kationen und das Anion aus Verbindung **9** dargestellt sind. Gelb fragmentierte Linien stellen die  $\text{Na}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen dar.



**Abbildung 4.27:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **9**: Ansicht des  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anions sowie der drei  $[(12\text{-K-4})_2\text{Na}]^+$ -Kationen, gelb fragmentierte Linien stellen die  $\text{Na} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen dar („Kugel-Stab-Modell“-Ansicht).

Verbindung **9** ist aus drei  $[(12\text{-K-4})_2\text{Na}]^+$ -Kationen und einem  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anion aufgebaut. Das Anionenstrukturmotiv ist in Abbildung 4.28 gezeigt.



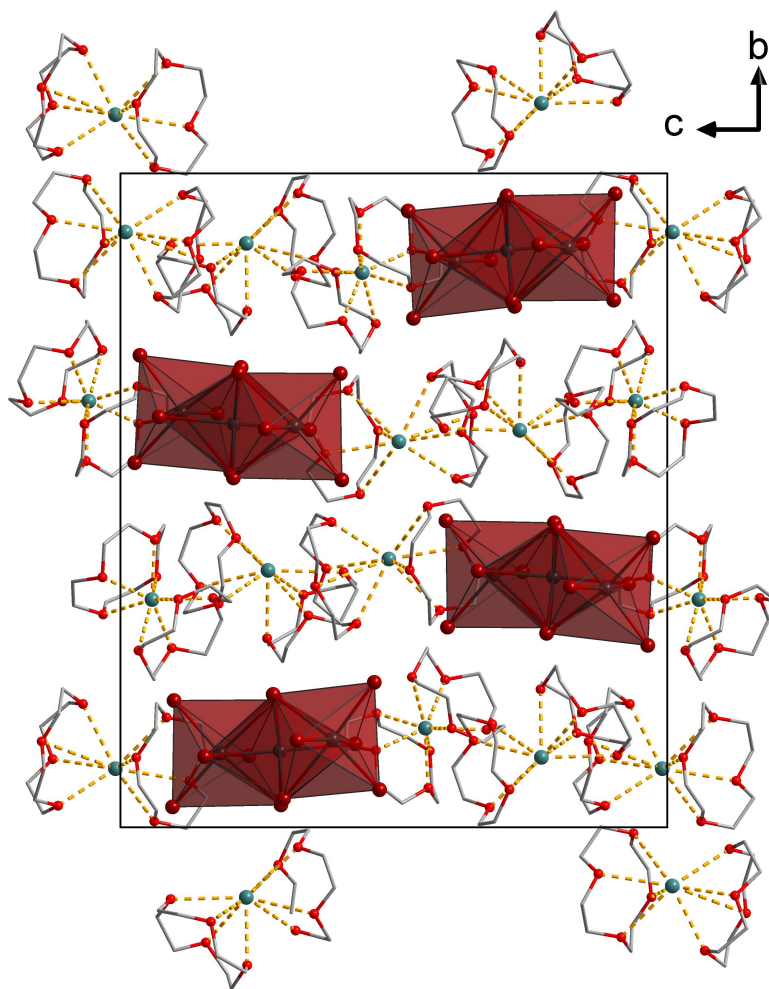
**Abbildung 4.28:** Anionenstruktur des  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anions in Verbindung **9** in Polyederdarstellung (Bi = schwarz, I = dunkelrot).

Die Datenqualität der Einkristallmessung lässt eine Unsicherheit bei der Dateninterpretation zu, jedoch erlauben die Daten ein Strukturmodell zu erläutern. Die Datenqualität erlaubte keine ausreichende Verfeinerung der Kationen, sodass diese auch nicht anisotrop verfeinert werden konnten. Das Anionenstrukturmotiv lässt sich jedoch gut anisotrop verfeinern. Das Anion besteht aus drei flächenverknüpften  $\{\text{BiI}_6\}$ -Oktaedern, welche Bismut-Iod-Atomabstände von  $2,886 \text{ \AA}$  bis  $3,451 \text{ \AA}$  aufweisen. LOOR *et al.* fanden im Jahr 2016 in der Verbindung  $[\text{C}_4\text{mIm}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$

(C<sub>4</sub>mIm = 1-n-butyl-3-methylimidazolium) Bismut-Iod-Atomabstände von 2,880 Å bis 3,364 Å.<sup>[110]</sup>

Die [(12-K-4)<sub>2</sub>Na]<sup>+</sup>-Kationen sind jeweils aus zwei Kronenethern aufgebaut, welche sich in einer Sandwichstruktur um das Natriumion anordnen. Dieses Motiv wurde schon häufiger beobachtet. Zwei Beispiele stellen die Verbindungen [(12-K-4)<sub>2</sub>Na][C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>]<sup>[111]</sup> und [(12-K-4)<sub>2</sub>Na]Cl·4SO<sub>2</sub><sup>[112]</sup> dar.

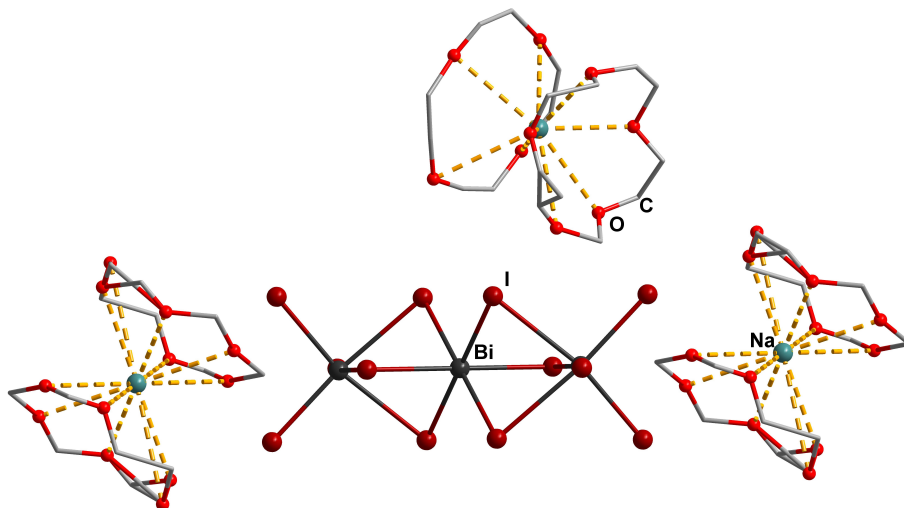
Bei der Reaktionsführung wurde keine Verbindung, welche Natriumatome enthielt, zugegeben. Die Natriumionen sind im Verlauf der solvothermalen Umsetzung aus den gebrauchten Tefloninlays extrahiert worden. Dies zeigt die Affinität der Kronenetherverbindungen Metallionen zu komplexieren. In Abbildung 4.29 ist die Elementarzelle aus Verbindung **9** entlang der kristallographischen *a*-Achse zu sehen.



**Abbildung 4.29:** Elementarzelle von Verbindung **9** mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse, gelb fragmentierte Linien stellen die Na···O-Atomabstände dar (Bi = schwarz, I = dunkelrot, C = grau, O = rot, Na = petrol).

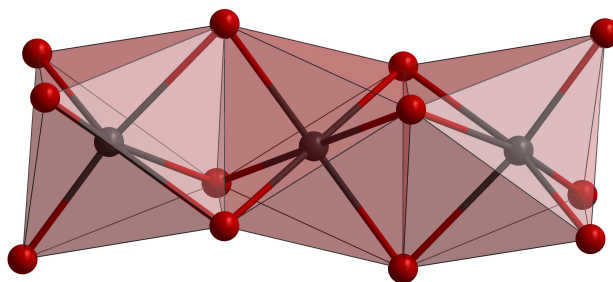
#### 4.4.3 $[(15\text{-K-5})_2\text{Na}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ (**10**)

Unter solvothermalen Reaktionsbedingungen kristallisiert Verbindung **10** in Form von orangefarbenen Bruchstücken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle ist eine Formeleinheit enthalten. In Abbildung 4.30 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur gezeigt, in welchem die Kationen und das Anion von Verbindung **10** dargestellt sind. Gelb fragmentierte Linien stellen die  $\text{Na} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen dar.



**Abbildung 4.30:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **10**: Ansicht des  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anions sowie der drei  $[(15\text{-K-5})_2\text{Na}]^+$ -Kationen, gelb fragmentierte Linien stellen die  $\text{Na} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen dar („Kugel-Stab-Modell“-Ansicht).

Verbindung **10** ist aus drei  $[(15\text{-K-5})_2\text{Na}]^+$ -Kationen und einem  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anion aufgebaut. Das Anionenstrukturmotiv ist in Abbildung 4.31 gezeigt.



**Abbildung 4.31:** Anionenstruktur des  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anions in Verbindung **10** in Polyederdarstellung (Bi = schwarz, I = dunkelrot).

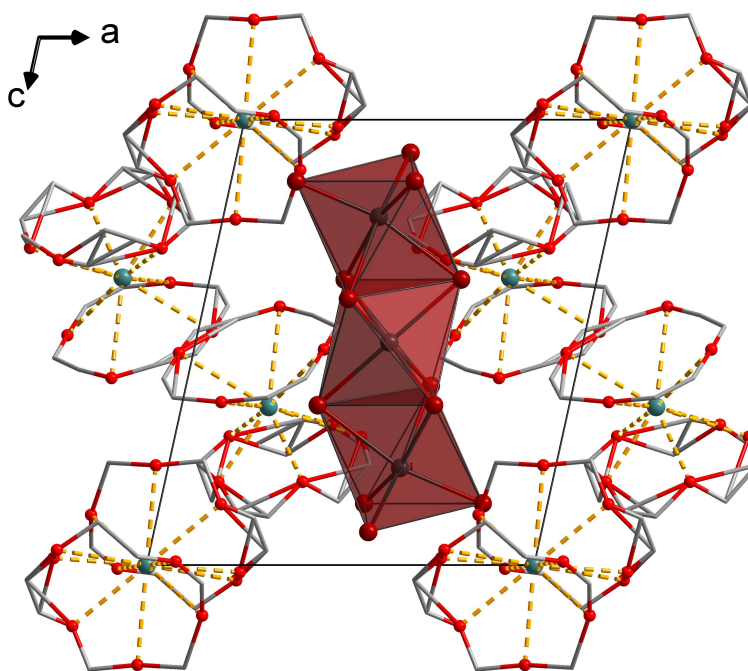
Die Datenqualität der Einkristallmessung lässt eine Unsicherheit bei der Dateninterpretation zu, jedoch erlauben die Daten ein Strukturmodell zu erläutern. Die Datenqualität erlaubte keine ausreichende Verfeinerung der Anionen und Kationen, sodass es auch nicht möglich war, eine anisotrope Verfeinerung durchzuführen.



Das Anion besteht aus drei flächenverknüpften  $\{\text{BiI}_6\}$ -Oktaedern, welche Bismut-Iod-Atomabstände von 2,899 Å bis 3,346 Å aufweisen. LOOR *et al.* fanden im Jahr 2016 in  $[\text{C}_4\text{mIm}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$  ( $\text{C}_4\text{mIm}$  = 1-n-butyl-3-methylimidazolium) Bismut-Iod-Atomabstände von 2,880 Å bis 3,364 Å.<sup>[110]</sup>

Die  $[(15\text{-K-5})_2\text{Na}]^+$ -Kationen sind aus Kronenethern aufgebaut, welche sich in einer Sandwichstruktur um das Natriumion anordnen. Dieses Motiv wurde schon häufiger beobachtet. Zwei Beispiele sind die Verbindungen  $[(15\text{-K-5})_2\text{Na}][\text{UO}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ <sup>[113]</sup> und  $[(15\text{-K-5})_2\text{Na}][^t\text{BuC}(\text{PMes})_2]$ <sup>[114]</sup> (Mes = 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ). DEHNICKE und Mitarbeiter veröffentlichten 1991 die Verbindung  $[(15\text{-Krone-5})_2\text{K}]_3[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]$ , welche jedoch in der Kristallstruktur eine andere Anordnung der Anionen und Kationen aufweist.<sup>[115]</sup>

Bei der Reaktionsführung wurde keine Verbindung, welche Natriumatome enthielt, zugegeben. Die Natriumionen sind im Verlauf der solvothermalen Umsetzung aus den gebrauchten Tefloninlays extrahiert worden. Dies zeigt, die Affinität der Kronenetherverbindungen mit Metallionen zu komplexieren. In Abbildung 4.32 ist die Elementarzelle in Verbindung **10** entlang der kristallographischen *b*-Achse zu sehen.

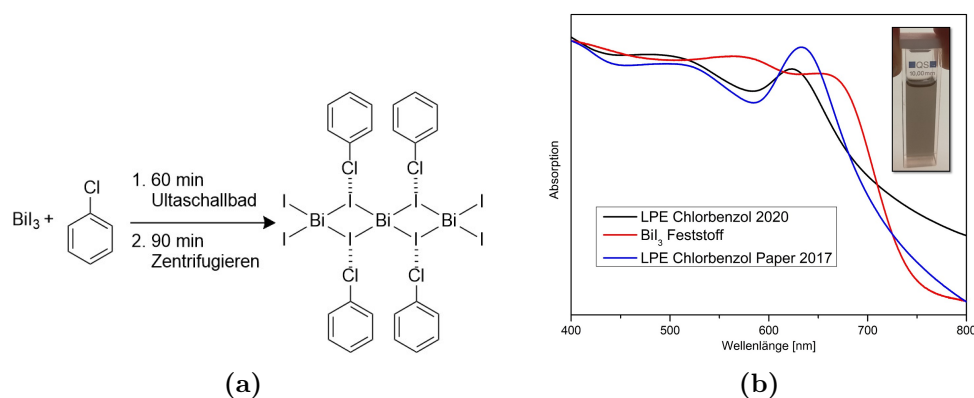


**Abbildung 4.32:** Elementarzelle von Verbindung **10** mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse, gelb fragmentierte Linien stellen die  $\text{Na} \cdots \text{O}$ -Atomabstände dar (Bi = schwarz, I = dunkelrot, C = grau, O = rot, Na = petrol).

## 4.5 Flüssigphasenexfoliation von $\text{BiI}_3$

Aufbauend auf den Ergebnissen von HEINE und Mitarbeitern, sollte die Flüssigphasenexfoliation von  $\text{BiI}_3$  weiter untersucht werden und eine Umsetzung zusätzlich mit Halogenbrückendonoren erfolgen. In der Veröffentlichung aus dem Jahr 2017 zeigten HEINE und Mitarbeiter, dass  $\text{BiI}_3$  in Lösungsmitteln, welche Wasser enthalten, sofort  $\text{BiOI}$  ausbildet und somit alle Reaktionen in inerten Lösungsmitteln erfolgen müssen.<sup>[116]</sup> Die Verwendung von koordinierenden Lösungsmitteln hingegen führte zur Bildung von Iodobismutat-Anionen und Lösungsmittelkomplexen des Bismuts. Ein Beispiel hierzu veröffentlichten IVERSEN und Mitarbeiter, welche in Verbindung  $[\text{Bi}(\text{DMSO})_8][\text{Bi}_2\text{I}_9]$  ( $\text{DMSO}$  = Dimethylsulfoxid,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ ) zeigten, wie das Bismut von acht DMSO-Molekülen umgeben wird.<sup>[117]</sup> Um solchen Komplexen vorzubeugen, fiel die Wahl bei HEINE und Mitarbeitern zunächst auf Toluol, bei welchem jedoch durch eine Färbung des Lösungsmittels direkt einen Hinweis darauf lieferte, dass es zu einer Reaktion zwischen dem Bismut-Lonepair und dem elektronenreichen  $\pi$ -Systems des Toluols erfolgte. Durch die Verwendung von Chlorbenzol gelang es HEINE und Mitarbeitern schließlich,  $\text{BiI}_3$  zu exfolieren sowie diese mittels UV/Vis- und TEM-Messungen zu charakterisieren.<sup>[116]</sup>

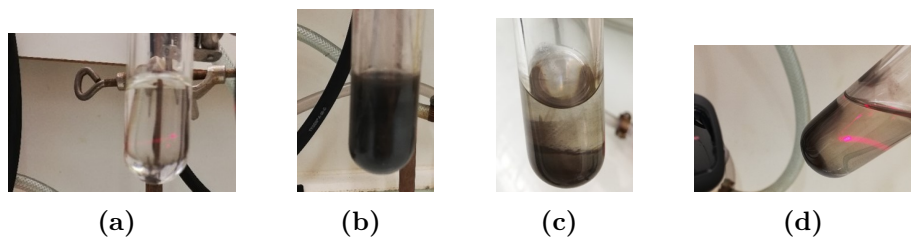
Ich befasste mich nun zunächst damit, diese Beobachtungen zu reproduzieren und DLS-Messungen der erhaltenen Lösungen durchzuführen. In Abbildung 4.33 ist das Reaktionsschema in a) und in b) die erhaltenen UV/Vis-Spektren gezeigt. In dem UV/Vis-Spektrum ist zudem als Inset die gemessene Lösung von  $\text{BiI}_3$  in Chlorbenzol gezeigt.



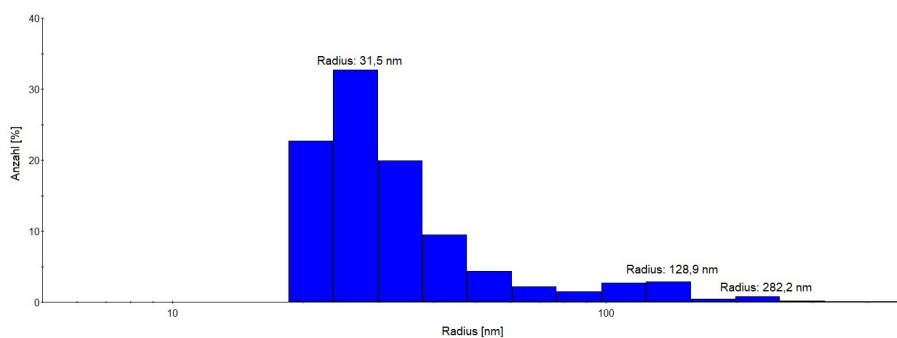
**Abbildung 4.33:** Flüssigphasenexfoliation  $\text{BiI}_3$ : a) Reaktionsschema, b) UV/Vis-Spektren, als Inset:  $\text{BiI}_3$  in Chlorbenzol exfoliert.

Um einen Eindruck in die Reaktionsdurchführung zu erhalten sind in Abbildung 4.34 Aufnahmen der einzelnen Exfoliationsschritte gezeigt.

Die durchgeführten DLS-Messungen zeigten eine breite Größenverteilung der erhaltenen Nanopartikel (vgl. Abb. 4.35).

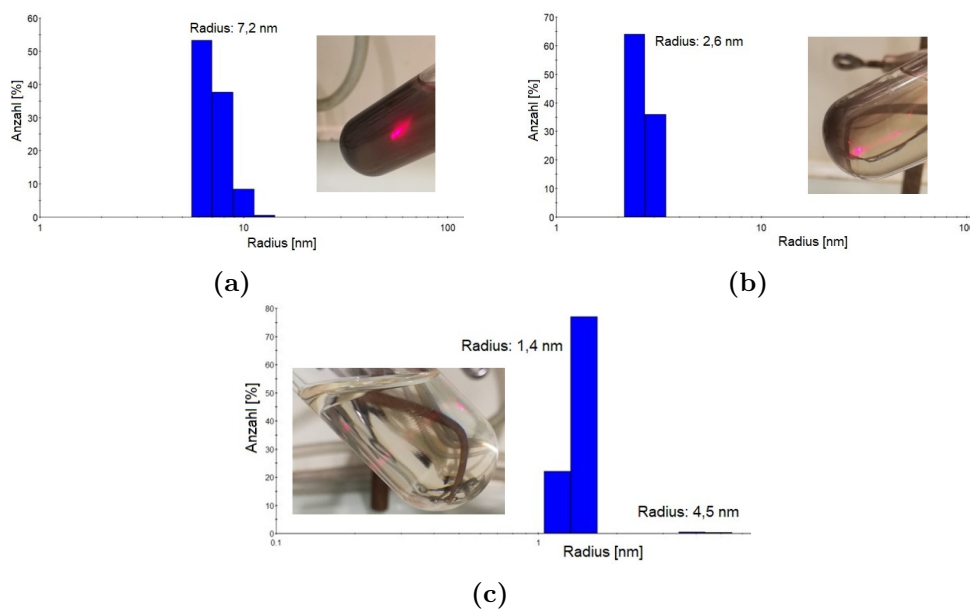


**Abbildung 4.34:** Flüssigphasenexfoliation von  $\text{BiI}_3$ : a) Start:  $\text{BiI}_3$  in Chlorbenzol, b) nach dem Ultraschallbad, c) nach dem Zentrifugieren, d) nach dem Zentrifugieren mit Lichtbrechung an den Nanopartikeln.



**Abbildung 4.35:** Flüssigphasenexfoliation  $\text{BiI}_3$ : Auswertung der ersten DLS-Messungen.

Um eine genauere Größenverteilung zu erhalten, verfolgten wir den von COLEMAN und Mitarbeitern beschriebenen Weg, mehrere Zentrifugationsschritte, bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten, durchzuführen.<sup>[81]</sup> In Abbildung 4.36 sind mehrere DLS-Messungen mit den jeweiligen Proben als Inset gezeigt.



**Abbildung 4.36:** Größenaufteilung durch mehrere Zentrifugationsschritte Darstellung der DLS-Messungen mit den Proben als Inset: a) 500 rpm, b) 1500 rpm, c) 2000 rpm.

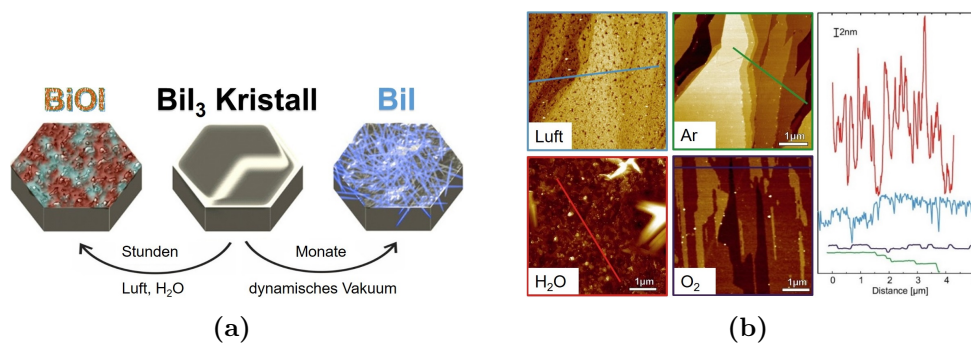
Desweiteren war die Idee, eine Umsetzung von  $\text{BiI}_3$  und Halogenbrückendonoren in der Flüssigphasenexfoliation durchzuführen. Hierbei stieß ich auf das Problem, dass nicht alle Halogenbrückendonoren in Chlorbenzol stabil vorlagen, sodass ich mich auf Umsetzungen mit 4,4'-Diiodbiphenyl, Iodbenzol und 1,4'-Diiodbenzol beschränkte. Ich konnte wiederum die Exfoliation von  $\text{BiI}_3$  nachvollziehen, jedoch war es mir nicht möglich zu analysieren, ob die Halogenbrückendonoren einen Einfluss auf die Bildung der Monolagen haben.

# Zusammenfassung 5

Da im Rahmen dieses Promotionsprojektes zwei verschiedene Themengebieten bearbeitet wurden, ist die Zusammenfassung dementsprechend unterteilt. Die Synthesevorschriften sind dem Anhang dieser Arbeit (Kapitel C.2.) zu entnehmen. Die Kristallstrukturdaten (SCXRD und PXRD) sind in Kapitel C.3. aufgeführt.

## Exfoliation von $\text{BiI}_3$ (Thema A)

Das erste Thema beschäftigt sich mit der Exfoliation von  $\text{BiI}_3$  und der weiteren Untersuchung von dessen Oberfläche. Neben der Darstellung von großen, gut handhabbaren  $\text{BiI}_3$ -Einkristallen war es mir möglich, diese mechanisch zu exfolieren und anschließend die Stabilität gegenüber verschiedenen Alterungs- und Lagerungsprozessen zu analysieren. Es zeigte sich, dass  $\text{BiI}_3$  zwar im Kristall eine hohe Stabilität aufweist, jedoch die Oberfläche schnell durch Umgebungsluft zerstört wird. Daraufhin wurden eine Vielzahl verschiedener Versuchsbedingungen getestet. In Abbildung 5.1 ist die Veränderung der Oberfläche schematisch dargestellt (a)) und die Veränderung der Oberfläche in Form von rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen unter den verschiedenen Lagerungsbedingungen (b)) aufgezeigt.



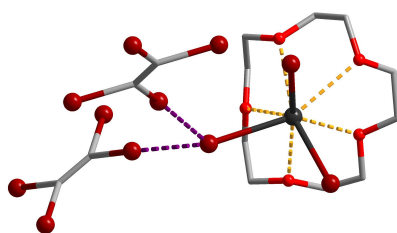
**Abbildung 5.1:** Zusammenfassung  $\text{BiI}_3$  a) schematische Darstellung der Oberflächenveränderungen b) rasterkraftmikroskopische Aufnahmen mit Höhenprofilen unter den verschiedenen Lagerungsbedingungen.

Wasser wurde als Auslöser der Oberflächenzersetzung identifiziert und als Hauptbauprodukt  $\text{BiOI}$ . Bei Langzeitlagerungen unter dynamischen Vakuum ließen sich  $\text{BiI}$ -Nadeln an der Oberfläche beobachten.

Die Flüssigphasenexfoliation von  $\text{BiI}_3$  in Chlorbenzol konnte ich erfolgreich repro-

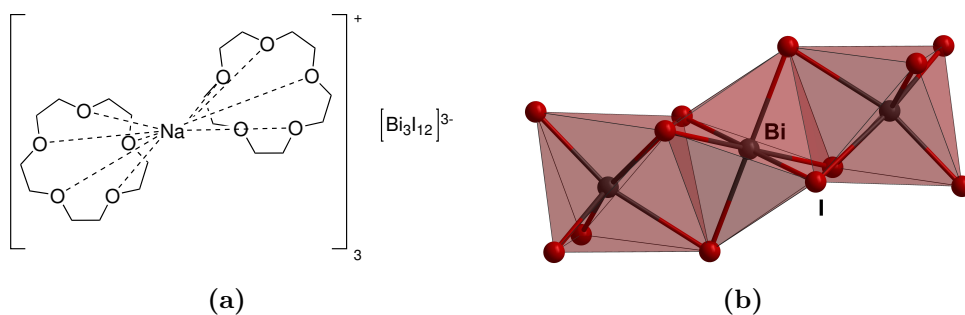
duzieren und durch DLS-Messungen erweitern. Zudem war es mir möglich eine Größenseparation mittels Kaskadenzentrifugation durchzuführen.

Parallel dazu beschäftigte ich mich mit der Darstellung eines Modellsystems für die  $\text{BiI}_3$ -Oberfläche. Hier war es mir möglich  $(15\text{-K-5})\text{BiI}_3 \cdot 0,5\text{TIE}$  darzustellen. In dieser Verbindung lassen sich Wechselwirkungen zwischen den  $\text{BiI}_3$ - und den TIE-Molekülen beobachten. Im Rahmen dieser Publikation war es zudem möglich, auch  $(15\text{-K-5})\text{BiI}_3$  darzustellen und vollständig zu charakterisieren. Es zeigt sich, dass  $(15\text{-K-5})\text{BiI}_3$  als Halogenbrücken-Akzeptor für typische Halogenbrücken-Donoren wie TIE wirken kann, sodass die Darstellung/Isolierung von  $(15\text{-K-5})\text{BiI}_3 \cdot 0,5\text{TIE}$  ermöglicht wurde. In Abbildung 5.2 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(15\text{-K-5})\text{BiI}_3 \cdot 0,5\text{TIE}$  zu sehen.



**Abbildung 5.2:** Zusammenfassung des Modellsystems für  $\text{BiI}_3$ -Oberflächen: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(15\text{-K-5})\text{BiI}_3 \cdot 0,5\text{TIE}$ . Gelb fragmentierte Linien stellen die  $\text{Bi} \cdots \text{O}$ -Atomabstände dar, violett fragmentierte Linien die  $\text{I}_{\text{BiI}_3} \cdots \text{I}_{\text{TIE}}$ -Atomabstände ( $\text{Bi}$  = schwarz,  $\text{I}$  = dunkelrot,  $\text{C}$  = grau,  $\text{O}$  = rot).

Während der Syntheseveruche traten zudem noch weitere Kronenetherverbindungen auf, die nicht publiziert jedoch in dieser Arbeit behandelt wurden. Dazu gehört die Verbindung **8**, bei der der Kronenether (12-K-4) aufgebrochen wurde. Bei den Verbindungen **9** und **10** handelt es sich um Verbindungen, bei denen ein  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anion auftritt und die Kationen aus sandwichartigen Natrium-Kronenether-Komplexen ( $[(\text{Kronenether})_2\text{Na}]^+$ ) bestehen. In Abbildung 5.3 sind die Valenzstrichformel von Verbindung **10** und ein Kristallstrukturausschnitt in dem das  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anionen-strukturmotiv (aus Verbindung **10**) in Polyederdarstellung zu sehen ist.

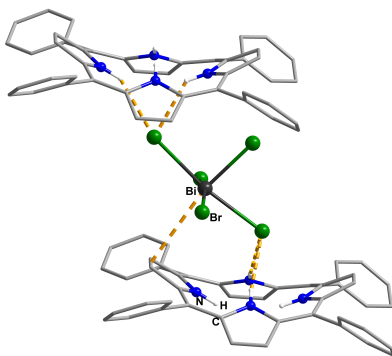


**Abbildung 5.3:** Verbindung **10**: a) Valenzstrichformel, b)  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anion.

Die drei Verbindungen **8**, **9** und **10** lassen sich auf Grund der Datenqualität der Einkristallmessungen nur mit einer Unsicherheit in der Dateninterpretation lösen.

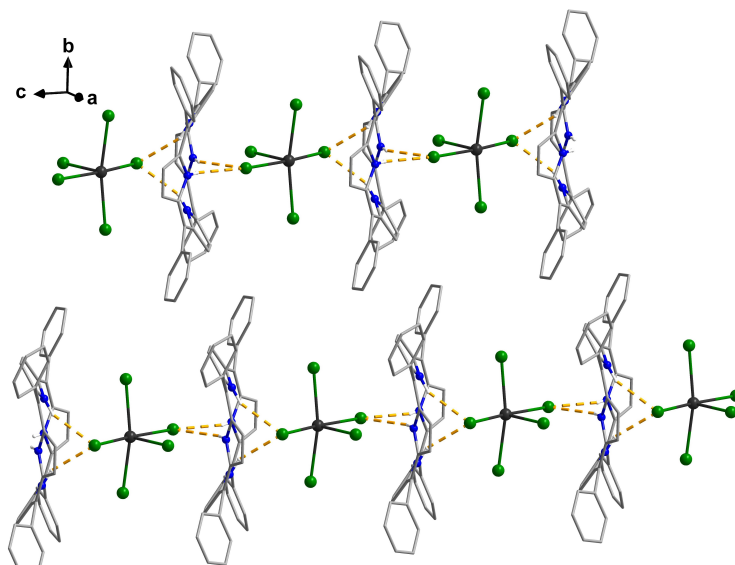
## Porphyrin-Disäuren als funktionale Kationen für Hauptgruppenhalogenidometallat-Verbindungen (Thema B)

Dieser Themenbereich baute auf den Ergebnissen meiner Masterarbeit auf. Es war mir möglich  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiX}_5]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}/\text{Br}$ ) darzustellen, vollständig zu charakterisieren und zu publizieren. Diese Verbindung zeigt ein bisher noch nicht beobachtetes Anionenmotiv in der Strukturchemie von Halogenidobismutaten. In Abbildung 5.4 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiBr}_5]$  gezeigt, in dem man das isolierte  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -Anion zwischen zwei  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]^{2+}$ -Kationen erkennen kann.



**Abbildung 5.4:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiBr}_5]$ : Isoliertes  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -Anion zwischen zwei  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]^{2+}$ -Kationen. Gelb fragmentierte Linien stellen die  $\text{NH}\cdots\text{Br}$ -Atomabstände sowie den  $\text{Bi}\cdots\text{C}=\text{C}$ -Atomabstand dar.

Es zeigt sich, auch bei der Betrachtung der Elementarzelle, dass das  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -Anion komplett isoliert zwischen den Kationen vorliegt und keinerlei Kettenbildung mit weiteren  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -Anionen zustande kommt. Es handelt sich um das erste quadratisch pyramidale isolierte Halogenidobismutat. Die Anordnung als quadratische Pyramide kommt aufgrund der sterisch anspruchsvollen  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]^{2+}$ -Kationen zustande. In Abbildung 6.5 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiBr}_5]$  gezeigt, wodurch die Isolierung des  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -Anions von weiteren  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -Anionen verdeutlicht wird.

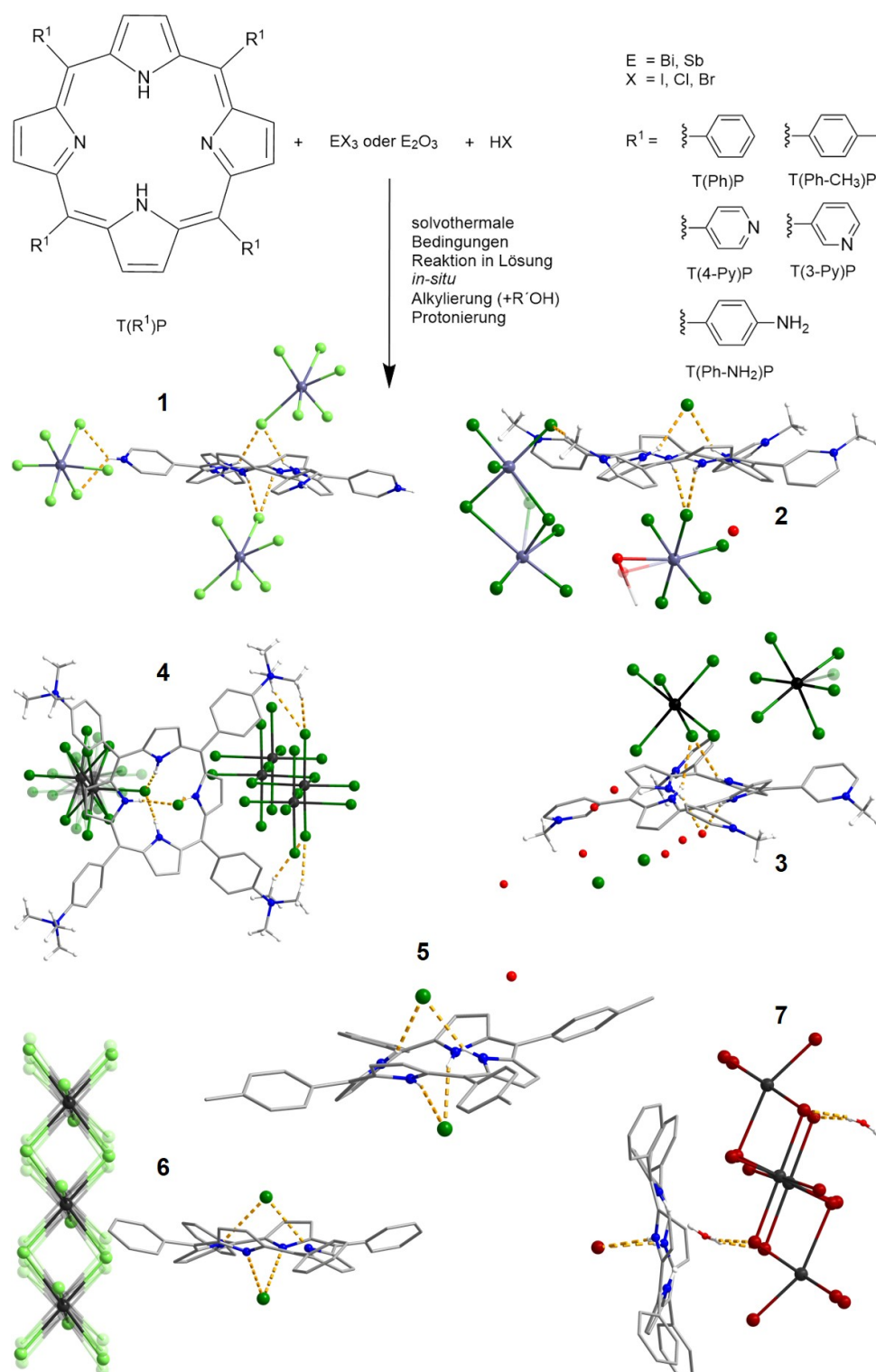


**Abbildung 5.5:** Kristallstrukturausschnitt von Verbindung  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiBr}_5]$ : Isolierte  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -Anionen zwischen  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]^{2+}$ -Kationen. Gelb fragmentierte Linien stellen die  $\text{NH} \cdots \text{Br}$ -Atomabstände dar (Bi = schwarz, Br = grün, C = grau, N = blau, H = weiß).

Neben dieser Verbindung war es mir möglich noch weitere sieben Verbindungen mit verschiedenen Porphyrin-Disäuren als Kationen darzustellen. Es handelt sich um Verbindungen mit Halogenidobismutat-, Halogenidoantimonat- und Halogenid-Anionen. Die Porphyrin-Disäuren liegen in allen Verbindungen vollständig protoniert bzw. methyliert vor. Dies sorgt dafür, dass das Porphyrin die Sattelkonformation einnimmt. Die Verbindungen wurden sowohl über Reaktionen in Lösung als auch über solvothermale Reaktionsführungen erhalten. Die *in-situ* Methylierung war durch die Zugabe von Methanol als Lösungsmittel und Reaktant, im Falle der solvothermalen Reaktionsführung, möglich. Die Verbindungen weisen alle Wechselwirkungen zwischen den Anionen und den protonierten Pyrrolstickstoffatomen des Porphyrinrückgrates auf. In Abbildung 5.6 ist eine Übersicht über die Reaktionsführung (oben) sowie Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen **1** - **7** gezeigt, in denen entsprechende  $\text{NH} \cdots \text{X}$ -Atomabstände ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{O}, \text{I}$ ) durch gelb fragmentierte Linien dargestellt sind.

Es war mir möglich eine Vielzahl an Hauptgruppenhalogenidometallat-Verbindungen mit Porphyrin-Disäuren als Gegenionen zugänglich zu machen. Bei Verbindung **6** war es zwar bisher nur möglich, ein Einkristallstrukturmodell vorzuschlagen, jedoch zeigt sich in diesem bereits ein Anionenstrukturmotiv, welches bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurde. Auch in den weiteren Verbindungen treten zum Teil neuartige Anionenstruktur motive auf. Dies zeigt, dass sich Porphyrin-Disäuren gut eignen, um neue Struktur motive der Hauptgruppenhalogenidometallat-Anionen der Gruppe 15 zugänglich zu machen.





**Abbildung 5.6:** Übersicht über die Reaktionsführung (oben) sowie Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen **1** - **7** (Bi = schwarz, Sb = graublau, Cl = hellgrün, Br = grün, I = dunkelrot, C = grau, N = blau, O = rot, H = weiß),  $NH \cdots X$  ( $X = Cl, Br, I, O$ ) als gelb fragmentierten Linien.

**1:**  $[H_6T(4-Py)P][SbCl_6]_2$ , **2:**  $[H_2T(3-Py-CH_3)P][Sb_2Br_9][SbBr_5(MeOH)]Br \cdot 0,65H_2O$ ,  
**3:**  $[H_2T(3-Py-CH_3)P][BiBr_6]_2HBr \cdot 3H_2O$ , **4:**  $[H_2T(Ph-N(CH_3)_3)P]_4[Bi_2Br_9]_4[Bi_4Br_{20}] \cdot 4Br$ ,  
**5:**  $[H_2T(Ph-CH_3)P]_2 \cdot 4Br \cdot 2H_2O$ , **6:**  $[H_2T(Ph)P][BiCl_4]Br$ ,  
**7:**  $[H_2T(Ph)P]_4[Bi_4I_{16}]_2 \cdot 2HI \cdot 4H_2O$ .

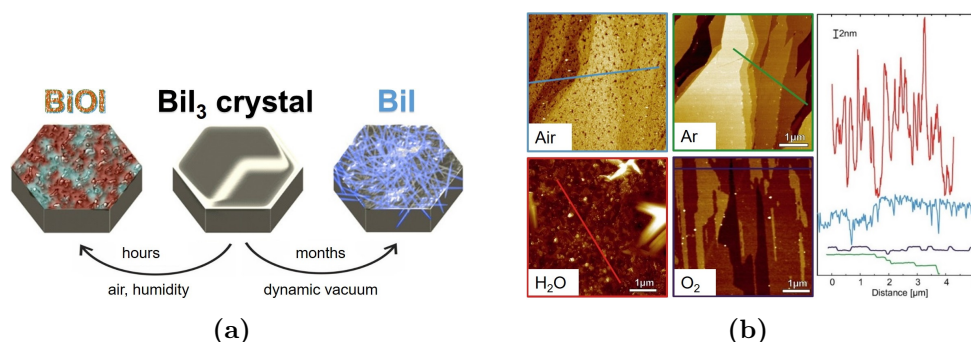


# Summary 6

This doctoral project has two different subjects, therefore this summary is split accordingly. Experimental details can be found in the appendix of this thesis (chapter C.2.). The crystal structure data (SCXRD and PXRD) are listed in chapter C.3.

## Exfoliation of $\text{BiI}_3$ (Topic A)

The first topic deals with the exfoliation of  $\text{BiI}_3$  and the further investigation of its surface. I was able to prepare large  $\text{BiI}_3$  single crystals that are easy to handle, I exfoliated them mechanically and then analyzed their stability to various aging and storage processes. It was found that although  $\text{BiI}_3$  exhibits high stability in the bulk crystal, the surface is rapidly destroyed by ambient air. Subsequently, a variety of different experimental conditions were tested resulting in the identification of water as the trigger of surface decomposition and  $\text{BiOI}$  as its main product. In addition, during long-term storage under dynamic vacuum,  $\text{BiI}$  needles can be observed on the surface. In Figure 6.1, the change of the surface is schematically shown on the left and on the right in form of atomic force microscopy images under the different storage conditions.

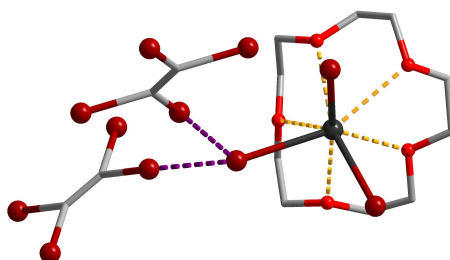


**Figure 6.1:** Summary  $\text{BiI}_3$  exfoliation: a) schematic representation of the surface changes b) atomic force microscopy images with height profiles under the different storage conditions.

I was able to successfully reproduce the liquid phase exfoliation of  $\text{BiI}_3$  in chlorobenzene and extend it by DLS measurements. In addition, I was able to perform a

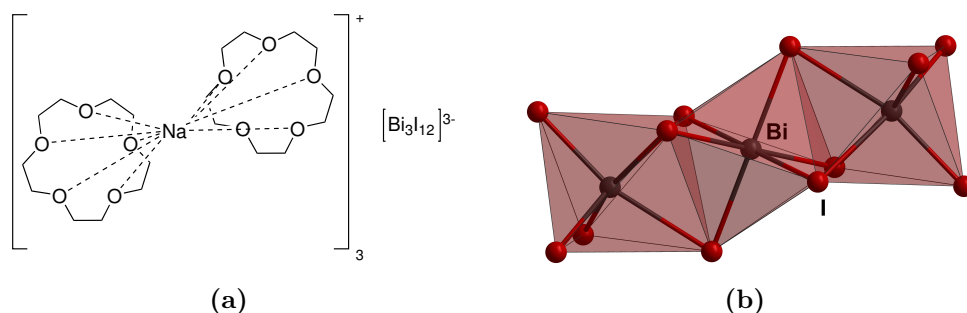
size separation by cascade centrifugation.

I was concerned with the representation of a model system for the  $\text{BiI}_3$  surface. Here I was able to prepare  $(15\text{-crown-5})\text{BiI}_3 \cdot 0.5\text{TIE}$ . In this compound, interactions between the  $\text{BiI}_3$  and the TIE molecules can be observed. In the context of this publication, it was also possible to prepare and fully characterize  $(15\text{-crown-5})\text{BiI}_3$ . It is shown that  $(15\text{-crown-5})\text{BiI}_3$  can act as halogen bridge acceptor for typical halogen bridge donors such as TIE, so that the production/isolation of  $(15\text{-crown-5})\text{BiI}_3 \cdot 0.5\text{TIE}$  was possible. Figure 6.2 shows a section of the crystal structure of  $(15\text{-crown-5})\text{BiI}_3 \cdot 0.5\text{TIE}$ .



**Figure 6.2:** Summary model system for the  $\text{BiI}_3$  surface: Expert of the crystal structure of  $(15\text{-crown-5})\text{BiI}_3 \cdot 0.5\text{TIE}$ . Yellow fragmented lines represent  $\text{Bi} \cdots \text{O}$  atomic distances, purple fragmented lines represent  $\text{I}_{\text{BiI}_3} \cdots \text{I}_{\text{TIE}}$  atomic distances (Bi = black, I = darkred, C = gray, O = red).

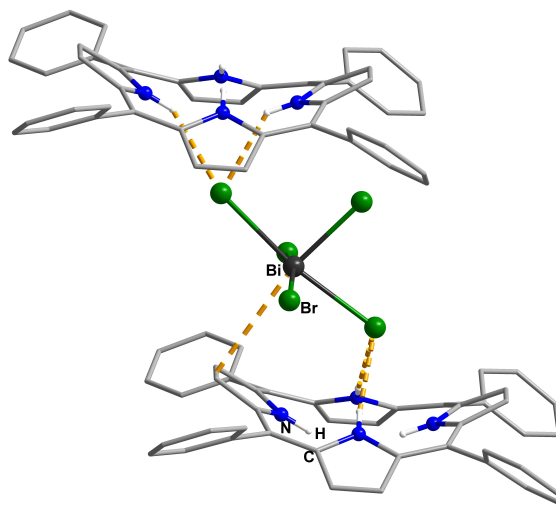
During the synthesis experiments, other crown ether compounds also appeared that have not been published but have been addressed in this work. These include the compound **8**, where the crown ether (12-K-4) ring was opened. Compounds **9** and **10** are compounds where a  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -anion occurs and alkali metal crown ether sandwich cations ( $[(\text{crown ether})_2\text{Na}]^+$ ) were found. In Figure 6.3 a), compound **10** is shown schematically and in b) the  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -anion motif from compound **10** can be seen in polyhedron representation. The three compounds **8**, **9**, and **10** can only be resolved with uncertainty in the data interpretation due to the data quality of the single crystal measurements.



**Figure 6.3:** a) schematic representation of compound **10**, b) occurring anion motif in compound **10**.

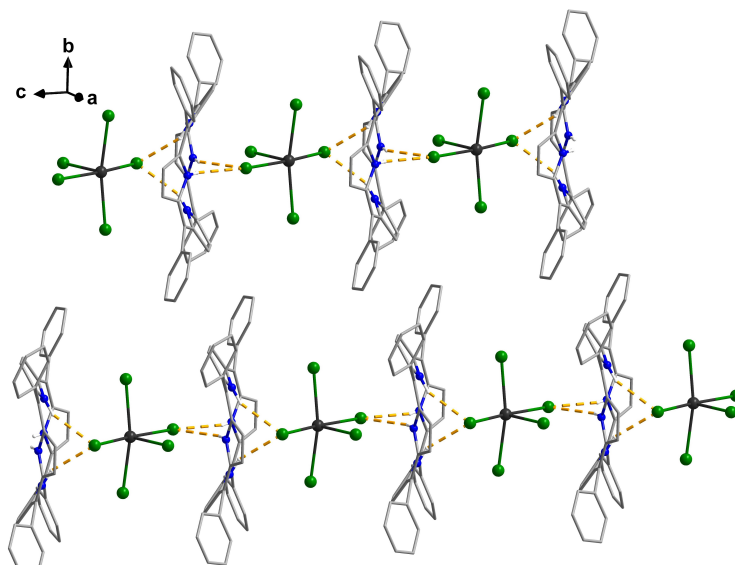
## Porphyrin diacids as functional cations for main group halogenidometalate compounds (Topic B)

This topic built on the results of my master's thesis. I was able to prepare, fully characterize, and publish  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiX}_5]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}/\text{Br}$ ). This compound exhibits a previously unobserved anion motif in the structural chemistry of halogenidobismutates. Figure 6.4 shows a section of the crystal structure of  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiBr}_5]$ , in which the isolated  $[\text{BiX}_5]^{2-}$ -anion between two  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]^{2+}$ -cations can be seen.



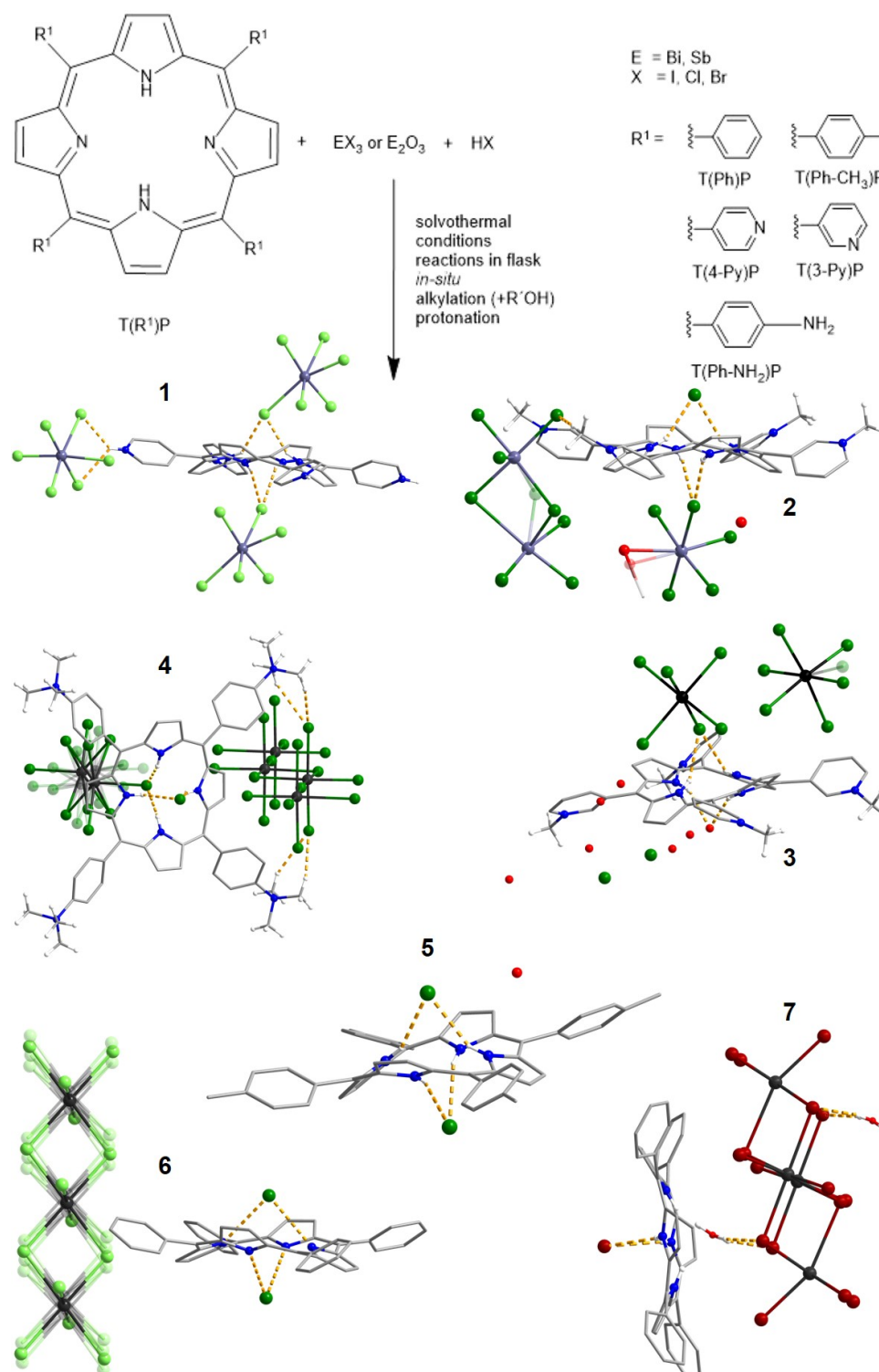
**Figure 6.4:** Excerpt of the crystal structure of  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiBr}_5]$ : Isolated  $[\text{BiX}_5]^{2-}$ -anion between two  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]^{2+}$ -cations. Yellow fragmented lines represent the  $\text{NH} \cdots \text{Br}$  atomic distances as well as the  $\text{Bi} \cdots \text{C}=\text{C}$  atomic distance.

It can be seen, also when looking at the unit cell, that the  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -anion is completely isolated between the cations and no chain formation with further  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -anions occurs. This is the first square pyramidal isolated halogenidobismutate. The square pyramidal arrangement occurs due to the sterically demanding  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]^{2+}$ -cations. In Figure 6.5 is shown an excerpt of the crystal structure of compound  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiBr}_5]$ , illustrating the isolation of the  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -anion from additional  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -anions.



**Figure 6.5:** Excerpt of the crystal structure of compound  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}][\text{BiBr}_5]$ : Isolated  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ -anions between  $[\text{H}_2\text{T}(\text{Ph})\text{P}]^{2+}$ -cations. Yellow fragmented lines represent  $\text{NH} \cdots \text{Br}$  atomic distances (Bi = black, Br = green, C = gray, N = blue, H = white).

In addition to this compound, it was also possible to prepare another seven compounds with different porphyrin diacids as cations (two of them only in the form of structural models). These are compounds with halidobismutate, halidoantimonate or halide anions. The porphyrin diacids are fully protonated or methylated in all compounds. This ensures that the porphyrin takes the saddle conformation. The compounds were obtained via both reactions in solution and under solvothermal conditions. The *in situ* methylation was possible by the addition of methanol as solvent and reactant, in the case of the solvothermal reaction procedure. The compounds all exhibit interactions between cation and the protonated pyrrole nitrogen atoms of the porphyrin backbone. Figure 6.6 shows an overview of the reaction procedure (top) and sections of the crystal structures of compounds **1** - **7**, in which corresponding  $\text{NH} \cdots \text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}$ ) atomic distances are shown as yellow fragmented lines. I have been able to access a variety of main group halogenido metalate compounds with porphyrinic diacids as counterions. In the case of compound **6**, it has so far only been possible to propose a single crystal structure model, but this already shows an anion structure motif which has not yet been described in the literature. In some of the other compounds, novel anion structure motifs also appear. This shows that porphyrinic diacids are well suited to make new structural motifs of the main group 15 halogenido metalate anions accessible.



**Figure 6.6:** Overview of the reaction procedure (top) and excerpt of the crystal structures of the compounds **1** - **7** (Bi = black, Sb = gray-blue, Cl = light green, Br = green, I = dark red, C = gray, N = blue, O = red, H = white),  $NH \cdots X$  ( $X = Cl, Br, I, O$ ) in yellow fragmented lines.

- 1:**  $[H_6T(4-Py)P][SbCl_6]_2$ , **2:**  $[H_2T(3-Py-CH_3)P][Sb_2Br_9][SbBr_5(MeOH)]Br \cdot 0.65H_2O$ ,  
**3:**  $[H_2T(3-Py-CH_3)P][BiBr_6]_2HBr \cdot 3H_2O$ , **4:**  $[H_2T(Ph-N(CH_3)_3)P]_4[Bi_2Br_9]_4[Bi_4Br_{20}] \cdot 4Br$ ,  
**5:**  $[H_2T(Ph-CH_3)P]_2 \cdot 4Br \cdot 2H_2O$ , **6:**  $[H_2T(Ph)P][BiCl_4]Br$ ,  
**7:**  $[H_2T(Ph)P]_4[Bi_4I_{16}]_2 \cdot 2HI \cdot 4H_2O$ .





# Literaturverzeichnis 7

---

- [1] F. A. Christy, P. S. Shrivastav, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2011**, *41*, 236–269.
- [2] H. Fischer, H. Wenderoth, *Liebigs Ann. Chem.* **1940**, *545*, 140–147.
- [3] H. Fischer, H. Wenderoth, *Nature* **1967**, *216*, 151–152.
- [4] H. Fischer, K. Zeile, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *468*, 98–116.
- [5] M. F. Perutz, M. G. Rossmann, A. F. Cullis, H. Muirhead, G. Will, A. C. T. North, *Nature* **1960**, *185*, 416–422.
- [6] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 103rd ed.*, De Gruyter, Berlin, **2017**.
- [7] H. von Benda, *Z. Kristallogr.–Cryst. Mater.* **1980**, *151*, 271–285.
- [8] M. Ruck, *Z. Kristallogr.–Cryst. Mater.* **1995**, *210*, 650–655.
- [9] I. Caracelli, I. Haiduc, J. Zukerman-Schpector, E. Tiekink, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2863–2879.
- [10] A. Lipka, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, *466*, 195–202.
- [11] S. Müller-Becker, W. Frank, J. Schneider, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 1073–1082.
- [12] O. V. Shishkin, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 96–100.
- [13] S. C. Nyburg, G. A. Ozin, S. T. Szymański, *Acta Cryst. Sec. B* **1972**, *28*, 2885.
- [14] D. W. Cushen, R. Hulme, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4162–4166.
- [15] D. W. Cushen, R. Hulme, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2218–2222.
- [16] N. J. Podraza, W. Qiu, B. B. Hinojosa, H. Xu, M. A. Motyka, S. R. Phillpot, J. E. Baciak, S. Trolrier-McKinstry, J. C. Nino, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 033110(0)–033110(8).

- [17] L. C. Li-Ming Wu, Xin-Tao Wu, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2787–2804.
- [18] M. Lindsjö, A. Fischer, L. Kloo, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1497–1501.
- [19] V. V. Sharutin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, *34*, 468–472.
- [20] G. A. Fisher, N. C. Norman, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 233–271.
- [21] P. A. Buikin, A. B. Ilyukhin, N. P. Simonenko, V. K. Laurinavichyute, V. Y. Kotov, *Polyhedron* **2018**, *154*, 430–435.
- [22] Y. Chen, Z. Yang, C.-X. Guo, C.-Y. Ni, Z.-G. Ren, H.-X. Li, J.-P. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5326–5333.
- [23] F. Lazarini, *Acta Cryst. Sec. C* **1987**, *43*, 875–877.
- [24] M.-Q. Li, Y.-Q. Hu, L.-Y. Bi, H.-L. Zhang, Y. Wang, Y.-Z. Zheng, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5463–5467.
- [25] H. A. Evans, J. G. Labram, S. R. Smock, G. Wu, M. L. Chabinye, R. Seshadri, F. Wudl, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 395–401.
- [26] J. Heine, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10069–10077.
- [27] H.-L. Sheu, J. Laane, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4244–4249.
- [28] L. A. Lesikar, A. F. Richards, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4250–4256.
- [29] R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1678–1680.
- [30] M. Bujak, J. Zaleski, *Acta Cryst. Sec. C* **1999**, *55*, 1775–1778.
- [31] M. Bujak, *Acta Cryst. Sec. B* **2017**, *73*, 432–442.
- [32] V. Bukvetskii, T. Strozhuik, A. Mirochnik, N. Petrochenkova, V. Karasev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2004**, *49*, 47.
- [33] S. Pohl, D. Haase, R. Lotz, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43b*, 1033–1037.
- [34] S. Pohl, M. Peters, D. Haase, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 741–746.
- [35] S. Pohl, R. Lotz, W. Saak, D. Haase, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 344–345.
- [36] N. Dehnhardt, A. Böth, J. Heine, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 5222–5229.
- [37] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.

- [38] C. J. Pedersen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021–1027.
- [39] L.-L. Li, E. W.-G. Diau, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 291–304.
- [40] A. D. Schwab, D. E. Smith, C. S. Rich, E. R. Young, W. F. Smith, J. C. de Paula, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11339–11345.
- [41] J. WSteed, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 171–221.
- [42] C. C. Liou, J. S. Brodbelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6761–6764.
- [43] H. D. D. G. W. Gokel, *Synthesis - Principles and Synthetic Applications in Crown Ether Chemistry 3rd ed.*, Thieme, Stuttgart, **1976**.
- [44] E. Hough, D. G. Nicholson, A. K. Vasudevan, *Dalton Trans.* **1987**, 427–430.
- [45] N. W. Alcock, M. Ravindran, G. R. Willey, *Chem. Commun.* **1989**, 1063–1065.
- [46] Q. Ye, H.-T. Wang, L. Zhou, L.-H. Kong, H.-Y. Ye, D.-W. Fu, Y. Zhang, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1000–1006.
- [47] M. O. Senge, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, **2000**.
- [48] A. Stone, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2735–2748.
- [49] J. Braun, C. Hasenfratz, R. Schwesinger, H.-H. Limbach, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *106*, 2302–2304.
- [50] M. Paoli, R. Liddington, J. Tame, A. Wilkinson, G. Dodson, *J. Mol.* **1996**, *256*, 775–792.
- [51] J. Vojtěchovský, K. Chu, J. Berendzen, R. M. Sweet, *Biophys. J.* **1999**, *77*, 2153–2174.
- [52] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. van Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *110*, 187–190.
- [53] J. Uddin, R. Giovannetti, *Nanotechnology and Nanomaterials Macro To Nano Spectroscopy*, InTech, Rijeka, Croatia, **2012**.
- [54] M. O. Senge, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55b*, 336–344.
- [55] D. B. Mitzi, *Dalton Trans.* **2001**, 1–12.
- [56] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.

- [57] A. K. Geim, P. Kim, *SciAm* **2008**, *298*, 90–97.
- [58] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640–7654.
- [59] Z.-Q. Wang, T.-Y. Lü, H.-Q. Wang, Y. P. Feng, J.-C. Zheng, *Front. Phys.* **2019**, *14*, 23403(1)–23403(45).
- [60] M. A. Kharadi, G. F. A. Malik, F. A. Khanday, K. A. Shah, S. Mittal, B. K. Kaushik, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2020**, *9*, 115031(1)–115031(19).
- [61] C. Beyreuther, R. Hierl, G. Wiech, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1081–1085.
- [62] K. Kouroupis-Agalou, A. Liscio, E. Treossi, L. Ortolani, V. Morandi, N. M. Pugno, V. Palermo, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5926–5933.
- [63] A. Hirsch, F. Hauke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 4338–4354.
- [64] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science* **2009**, *323*, 610–613.
- [65] P. Trucano, R. Chen, *Nature* **1975**, *258*, 136–137.
- [66] G. Wegner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, *20*, 361–381.
- [67] G. Kickelbick, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 46–53.
- [68] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- [69] *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells - Citations*, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja809598r>, Aufgerufen am 14.04.2021.
- [70] G. Xu, G.-C. Guo, M.-S. Wang, Z.-J. Zhang, W.-T. Chen, J.-S. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3249–3251.
- [71] N. Leblanc, W. Bi, N. Mercier, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5824–5833.
- [72] G. Kickelbick, *Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.

- [73] W. Bi, N. Leblanc, N. Mercier, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4099–4101.
- [74] L.-L. Li, C.-J. Yang, W.-H. Chen, K.-J. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1505–1508.
- [75] B. Wagner, N. Dehnhardt, M. Schmid, B. P. Klein, L. Ruppenthal, P. Müller, M. Zugermeier, J. M. Gottfried, S. Lippert, M.-U. Halbich, A. Rahimi-Iman, J. Heine, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28363–28373.
- [76] E. Blackwelder, *J. Geol.* **1925**, *33*, 793–806.
- [77] B. D. Collins, G. M. Stock, M.-C. Eppes, S. W. Lewis, S. C. Corbett, J. B. Smith, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 762(1)–762(12).
- [78] K. C. Kwon, S. W. Lee, H. Kim, H. Jeon, S.-W. Park, *J. Cosmet. Dermatol.* **2021**, *20*, 274–284.
- [79] I. F. Aboobakar, W. M. Johnson, W. D. Stamer, M. A. Hauser, R. R. Allingham, *Exp. Eye Res.* **2017**, *154*, 88–103.
- [80] M. Yi, Z. Shen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11700–11715.
- [81] C. Backes, T. M. Higgins, A. Kelly, C. Boland, A. Harvey, D. Hanlon, J. N. Coleman, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 243–255.
- [82] K. S. Harsha, *Principles of Vapor Deposition of Thin Films*, Elsevier, Oxford, **2006**.
- [83] K. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57–170.
- [84] S. M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2003**, *21*, 74–87.
- [85] J. Sun, X. Li, W. Guo, M. Zhao, X. Fan, Y. Dong, C. Xu, J. Deng, Y. Fu, *Crystals* **2017**, *7*, 198(1)–198(11).
- [86] J. A. Stewart, D. E. Spearot, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2013**, *21*, 045003.
- [87] K. Ai, C. Ruan, M. Shen, L. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 5542–5549.
- [88] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 497–501.
- [89] B. Radisavljevic, A. Kis, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 815–820.
- [90] G. Z. Magda, J. Pető, G. Dobrik, C. Hwang, L. P. Biró, L. Tapasztó, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14714(1)–14714(5).

- [91] A. Gupta, V. Arunachalam, S. Vasudevan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4884–4890.
- [92] X. Fan, P. Xu, D. Zhou, Y. Sun, Y. C. Li, M. A. T. Nguyen, M. Terrones, T. E. Mallouk, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5956–5960.
- [93] I. Song, C. Park, M. Hong, J. Baik, H.-J. Shin, H. C. Choi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1266–1269.
- [94] C. Ahn, J. Lee, H.-U. Kim, H. Bark, M. Jeon, G. H. Ryu, Z. Lee, G. Y. Yeom, K. Kim, J. Jung, Y. Kim, C. Lee, T. Kim, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5223–5229.
- [95] K. Kang, S. Xie, L. Huang, Y. Han, P. Y. Huang, K. F. Mak, C.-J. Kim, D. Muller, J. Park, *Nature* **2015**, *520*, 656–660.
- [96] A. Valdivia, D. J. Tweet, J. F. Conley, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2016**, *34*, 021515(1)–021515(5).
- [97] F. Knödler, U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, *557*, 208–218.
- [98] A. S. W. Schwarz, G. E. Binder, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 136–139.
- [99] H. Kharrat, S. Kamoun, F. Michaud, *Acta Crystallogr. E* **2013**, *69*, m353.
- [100] G. R. Willey, L. T. Daly, P. R. Meehan, M. G. B. Drew, *Dalton Trans.* **1996**, 4045–4053.
- [101] S. Taheri, A. Morsali, *Asian J. Chem.* **2005**, *17*, 717–724.
- [102] I. Płowaś, A. Białońska, G. Bator, R. Jakubas, W. Medycki, J. Baran, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *4*, 636–646.
- [103] R. Jakubas, J. Zaleski, B. Kosturek, G. Bator, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 4731–4746.
- [104] S. Pandey, A. Nair, A. P. Andrews, A. Venugopal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 798–804.
- [105] B. F. Ali, R. Al-Far, S. F. Haddad, *Acta Crystallogr. E* **2012**, *68*, o3033.
- [106] D. S. Grubisha, G. A. Mirafzal, L. K. Woo, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3079–3083.
- [107] P. A. Buikin, A. B. Ilyukhin, A. E. Baranchikov, K. E. Yorov, V. Y. Kotov, *Mendeleev Commun.* **2018**, *28*, 490–492.

- 
- [108] A. J. Dennington, M. T. Weller, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 3469–3484.
- [109] C. Fiolka, M. Richter, I. Pantenburg, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Crystals* **2011**, 1, 220–228.
- [110] M. Loor, G. Bendt, U. Hagemann, C. Wölper, W. Assenmacher, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 15326–15335.
- [111] S. T. Liddle, W. Clegg, C. A. Morrison, *Dalton Trans.* **2004**, 2514–2525.
- [112] K. Reuter, S. S. Rudel, M. R. Buchner, F. Kraus, C. von Hänisch, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 9607–9617.
- [113] P. J. Cobb, D. J. Moulding, F. Ortu, S. Randall, A. J. Wooles, L. S. Natrajan, S. T. Liddle, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 6571–6583.
- [114] S. T. Liddle, K. Izod, *Organometallics* **2004**, 23, 5550–5559.
- [115] B. Borgsen, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, 596, 55–61.
- [116] N. Heidary, A. Beyer, K. Volz, J. Heine, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 8359–8362.
- [117] P. Nørby, M. R. V. Jørgensen, S. Johnsen, B. Brummerstedt Iversen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 1389–1394.





# Lebenslauf A

---

Zum Schutz personenbezogener Daten wurde der Lebenslauf aus der öffentlich zugänglichen Version dieser Dissertationsschrift entfernt.



# Publikationsliste B

---

## Publikationen

---

5. B. Wagner, F. Weigend, J. Heine „Using a Porphyrin Diacid to Stabilize a Square-Pyramidal  $BiX_5$  Unit.“, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7, 4352–4356.
4. B. Wagner, J. Heine „(15-crown-5) $BiI_3$  as a Building Block for Halogen-Bonded Supramolecular Aggregates“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 6, 663-666.
3. B. Wagner, A. Huttner, D. Bischof, A. Engel, G. Witte, J. Heine „Chemical Surface Reactivity and Morphological Changes of Bismuth Triiodide under Different Environmental Conditions“, *Langmuir* **2020**, *36*, 23, 6458–6464.
2. B. Wagner, N. Dehnhardt, M. Schmid, B. P. Klein, L. Ruppenthal, P. Müller, M. Zugermeier, J. M. Gottfried, S. Lippert, M.-U. Halbach, A. Rahimi-Iman, J. Heine „Color Change Effect in an Organic-Inorganic Hybrid Material Based on a Porphyrin Diacid“, *J. Chem. Phys. C* **2016**, *120*, 28363–28373.
1. G. Thiele, B. Wagner, S. Dehnen „Solvothermal Reactions in and with Nitriles“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *32*, 5329–5334.



## C.1 Erläuterungen

### Arbeitsweise

Die Reaktionen konnten an Luft und ohne vorheriges Trocknen der Lösungsmittel durchgeführt werden. Lediglich die Trihalogenide  $EX_3$  ( $E = \text{Sb, Bi}$ ;  $X = \text{Cl, Br}$ ) werden in der Glovebox (Ar) gelagert und nur die benötigten Mengen entnommen. Die Triiodide  $EI_3$  ( $E = \text{Sb, Bi}$ ) werden unter Schutzgas außerhalb der Glovebox aufbewahrt, da hier die Hydrolyseempfindlichkeit nicht so stark ist. Die Lagerung und die mechanische Exfoliation der  $\text{BiI}_3$ -Einkristalle erfolgte in der Glovebox (Ar).

Für die Flüssigphasenexfoliation war es notwendig die Lösungsmittel zu trocknen und über Molsieb zu lagern.

### Chemikalien

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| • HI:                       | <i>Alfa Aesar 57 % in Wasser, stabilisiert</i> |
| • $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : | <i>Merck</i>                                   |
| • $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : | <i>Riedel-de Haën AG</i>                       |
| • $\text{BiCl}_3$ :         | <i>Alfa Aesar</i>                              |
| • $\text{BiBr}_3$ :         | <i>Alfa Aesar</i>                              |
| • $\text{BiI}_3$ :          | <i>Sigma Aldrich</i>                           |
| • $\text{SbBr}_3$ :         | <i>Alfa Aesar</i>                              |
| • Methanol:                 | <i>VWR HPLC grade</i>                          |
| • Acetonitril:              | <i>VWR</i>                                     |
| • 12-K-4:                   | <i>TCI</i>                                     |
| • 15-K-5:                   | <i>Sigma Aldrich</i>                           |

- TIE: *Sigma-Aldrich*
- T(Ph)P: *Porphychem*
- T(Ph-CH<sub>3</sub>)P: *Porphychem*
- T(Ph-NH<sub>2</sub>)P: *Porphychem*
- T(3-Py)P: *Porphyrin-Laboratories GmbH*
- T(4-Py)P: *Porphychem*

Alle weiteren genutzten Chemikalien wurden bei der Philipps-Universität erworben.

## Röntgenpulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktometrische Messungen erfolgten in Transmission am STOE StadiMP mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlungsquelle bei Raumtemperatur. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit WinXPow und OriginPro 8G. Die Simulation der Pulverdiffraktogramme wurde anhand der Einkristallstrukturdaten mit dem Programm Mercury 2020.1 durchgeführt.

## Einkristalldiffraktometrie

Die Einkristallstrukturmessungen wurden an unterschiedlichen Geräten durchgeführt:

- D8 Quest fixed chi Flächendetektorsystem der Firma BRUKER-AXS mit „Photon 100“-Detektor
- IPDS-II Flächendetektorsystem der Firma STOE
- StadiVari Flächendetektorsystem mit „Dectris Pilatus 300K“-Detektor der Firma STOE

Die Messungen erfolgten durch die Serviceabteilung im Hause sowie Dr. Johanna Heine, Dr. Carsten Donsbach, Dr. Silke Santner, Dr. Natalie Dehnhardt und Jakob Möbs. Die Strukturlösungen und -verfeinerung erfolgten durch mich, Jakob Möbs und Dr. Igor Müller.

## CHN-Analytik

Die CHN-Messungen wurden von der Serviceabteilung im Hause am vario Micro cube (Hersteller: Elementar) durchgeführt. Es wurden nur Proben in die Serviceabteilung gegeben, bei denen die PXRD-Messungen den Rückschluss auf phasenreine Proben erlaubten.

## Lichtmikroskop

Die Untersuchungen erfolgten am Lichtmikroskop SteREO Discovery.V8 von CARL-ZEISS. Die Aufnahmen wurden mit dem Programm AxioVision40x64 4.9.1 SP1 ausgewertet.

## UV/Vis

Die UV/Vis Aufnahmen erfolgten am Cary 5000 Spektrometer der Firma VARIAN. Die Auswertungen erfolgten mit dem Programm OriginPro 8G.

## DLS

Die DLS Aufnahmen erfolgten am Küvetten-basierten DLS Instrument DynaPro NanoStar der Firma WYATT. Die Auswertungen erfolgten mit dem Programm DYNAMICS 7.9.0.5.

## C.2 Synthesevorschriften

In den folgenden Abschnitten sind die Synthesevorschriften aufgeführt und falls erfolgt, die dazugehörigen Ergebnisse der CHN-Analytik. Die CHN-Analytik wurde nur durchgeführt, wenn die PXRD-Ergebnisse auf eine phasenreine Verbindung schließen ließen.

### [H<sub>6</sub>T(4-Py)P][SbCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (1)

Verbindung **1** wurde über Reaktion in Lösung erhalten. Es wurde T(4-Py)P (43,0 mg; 0,07 mmol; 1 eq) mit Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20,0 mg; 0,07 mmol; 1 eq) in 30 mL HCl (2M) gelöst. Dazu wurde die Lösung für 30 Minuten auf 60 °C erhitzt und anschließend heiß filtriert. Nach einigen Tagen wurden grüne nadelförmige Kristalle der Verbindung **1** erhalten.

CHN-Daten berechnet: C 37,14; H 2,49; N 8,66. Gefunden: C 34,66; H 2,99; N 8,02.

### [H<sub>2</sub>T(3-Py-CH<sub>3</sub>)P][Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>][SbBr<sub>5</sub>(MeOH)]Br·0,65H<sub>2</sub>O (2)

Verbindung **2** wurde über solvothermale Umsetzung von T(3-Py)P (19,0 mg; 0,03 mmol; 1 eq) mit SbBr<sub>3</sub> (11,0 mg; 0,03 mmol; 1 eq) in 0,5 mL konzentrierter HBr und 1 mL MeOH in Stahlautoklaven mit Tefloninlays erhalten. Die Reaktionszeit betrug sechs Tage und fünf Stunden (fünf Stunden aufheizen, 60 Stunden halten,

84 Stunden abkühlen). Die Reaktionstemperatur lag bei 160 °C. Es wurden blaue plankenförmige Kristalle der Verbindung **2** isoliert.

CHN-Daten berechnet: C 23,55; H 2,02; N 4,88. Gefunden: C 24,52; H 2,119; N 4,85.

### **[H<sub>2</sub>T(3-Py-CH<sub>3</sub>)P][BiBr<sub>6</sub>]<sub>2</sub>HBr·3H<sub>2</sub>O (3)**

Verbindung **3** wurde über solvothermale Umsetzung von T(3-Py)P (19,0 mg; 0,03 mmol; 1 eq) mit BiBr<sub>3</sub> (13,5 mg; 0,03 mmol; 1 eq) in 0,5 mL konzentrierter HBr und 1 mL MeOH in Stahlautoklaven mit Tefloninlays erhalten. Die Reaktionszeit betrug sieben Tage und fünf Stunden (fünf Stunden aufheizen, 72 Stunden halten, 96 Stunden abkühlen). Die Reaktionstemperatur lag bei 160 °C. Es wurden blaue nadelförmige Kristalle der Verbindung **3** isoliert.

CHN-Daten berechnet: C 24,10; H 2,16; N 5,11. Gefunden: C 25,75; H 2,644; N 5,31.

### **[H<sub>2</sub>T(Ph-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)P]<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>Br<sub>20</sub>]·4Br (4)**

Verbindung **4** wurde über solvothermale Umsetzung von T(Ph-NH<sub>2</sub>)P (20,2 mg; 0,03 mmol; 1 eq) mit BiBr<sub>3</sub> (13,5 mg; 0,03 mmol; 1 eq) in 0,5 mL konzentrierter HBr und 1 mL MeOH in Stahlautoklaven mit Tefloninlays erhalten. Die Reaktionszeit betrug sechs Tage und fünf Stunden (fünf Stunden aufheizen, 60 Stunden halten, 84 Stunden abkühlen). Die Reaktionstemperatur lag bei 160 °C. Es wurden grüne plankenförmige Kristalle der Verbindung **4** isoliert.

### **[H<sub>2</sub>T(Ph-CH<sub>3</sub>)P]<sub>2</sub>·4Br·2H<sub>2</sub>O (5)**

Verbindung **5** wurde über solvothermale Umsetzung von T(Ph-CH<sub>3</sub>)P (23,0 mg; 0,03 mmol; 1 eq) mit BiBr<sub>3</sub> (13,5 mg; 0,03 mmol; 1 eq) in 0,5 mL konzentrierter HBr und 1 mL MeOH in Stahlautoklaven mit Tefloninlays erhalten. Die Reaktionszeit betrug acht Tage und fünf Stunden (fünf Stunden aufheizen, 96 Stunden halten, 96 Stunden abkühlen). Die Reaktionstemperatur lag bei 160 °C. Es wurden blaue nadelförmige Kristalle der Verbindung **5** isoliert.

### **[H<sub>2</sub>T(Ph)P][BiCl<sub>4</sub>]Br (6)**

Verbindung **6** wurde über solvothermale Umsetzung von T(Ph)P (18,5 mg; 0,03 mmol; 1 eq) mit BiCl<sub>3</sub> (9,5 mg; 0,03 mmol; 1 eq) in 0,5 mL konzentrierter HBr und 1 mL MeOH in Stahlautoklaven mit Tefloninlays erhalten. Die Reaktionszeit betrug sechs Tage und fünf Stunden (fünf Stunden aufheizen, 72 Stunden halten, 72 Stunden



abkühlen). Die Reaktionstemperatur lag bei 120 °C. Es wurden blaue nadelförmige Kristalle der Verbindung **6** isoliert.

### **[H<sub>2</sub>T(Ph)P]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>]<sub>2</sub>·2HI·4H<sub>2</sub>O (7)**

Verbindung **7** wurde über solvothermale Umsetzung von T(Ph)P (18,5 mg; 0,03 mmol; 1 eq) mit BiI<sub>3</sub> (17,5 mg; 0,03 mmol; 1 eq) in 0,5 mL HI und 1 mL MeOH in Stahlautoklaven mit Tefloninlays erhalten. Die Reaktionszeit betrug sechs Tage und fünf Stunden (fünf Stunden aufheizen, 72 Stunden halten, 72 Stunden abkühlen). Die Reaktionstemperatur lag bei 150 °C. Es wurden dunkelblaue nadelförmige Kristalle der Verbindung **7** isoliert.

### **(C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>)BiI<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>I<sub>4</sub> (8)**

Verbindung **8** wurde über Reaktion in Lösung erhalten. Es wurde BiI<sub>3</sub> (59,0 mg; 0,1 mmol; 1 eq) mit TIE (265 mg; 0,5 mmol; 1 eq) gemörsert. Im Anschluss wurden 40 mL MeCN hinzugegeben und gerührt. Zuletzt wurde 12-K-4 (20 µL; 0,1 mmol; 1 eq) hinzugegeben. Für 15 Minuten wurde bis zum Reflux erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (RT) wurde der Rückstand abfiltriert und die orangefarbene Lösung zur Kristallisation verschlossen bei RT stehen gelassen. Nach sieben Tagen konnten gelbe Kristallbruchstücke der Verbindung **8** isoliert werden.

### **[(12-K-4)<sub>2</sub>Na]<sub>3</sub>[Bi<sub>3</sub>I<sub>12</sub>] (9)**

Verbindung **9** wurde über solvothermale Umsetzung von TIE (16,0 mg; 0,03 mmol; 1 eq) mit BiI<sub>3</sub> (17,5 mg; 0,03 mmol; 1 eq) und 12-K-4 (5 µL; 0,03 mmol; 1 eq) in 2 mL MeCN in Stahlautoklaven mit Tefloninlays erhalten. Die Reaktionszeit betrug sechs Tage und fünf Stunden (fünf Stunden aufheizen, 72 Stunden halten, 72 Stunden abkühlen). Die Reaktionstemperatur lag bei 150 °C. Es wurden orangerote nadelförmige Kristalle der Verbindung **9** isoliert.

Das enthaltene Na<sup>+</sup>-Kation wurde bei der Reaktionsführung aus den alten Tefloninlays gelöst.

### **[(15-K-5)<sub>2</sub>Na]<sub>3</sub>[Bi<sub>3</sub>I<sub>12</sub>] (10)**

Verbindung **10** wurde über solvothermale Umsetzung von TIE (16,0 mg; 0,03 mmol; 1 eq) mit BiI<sub>3</sub> (17,5 mg; 0,03 mmol; 1 eq) und 15-K-5 (6 µL; 0,03 mmol; 1 eq) in 2 mL MeCN in Stahlautoklaven mit Tefloninlays erhalten. Die Reaktionszeit betrug sechs Tage und fünf Stunden (fünf Stunden aufheizen, 72 Stunden halten, 72 Stunden

abkühlen). Die Reaktionstemperatur lag bei 150 °C. Es wurden orangerote Kristallbruchstücke der Verbindung **10** isoliert.

Das enthaltene Na<sup>+</sup>-Kation wurde bei der Reaktionsführung aus den alten Tefloninlays gelöst.

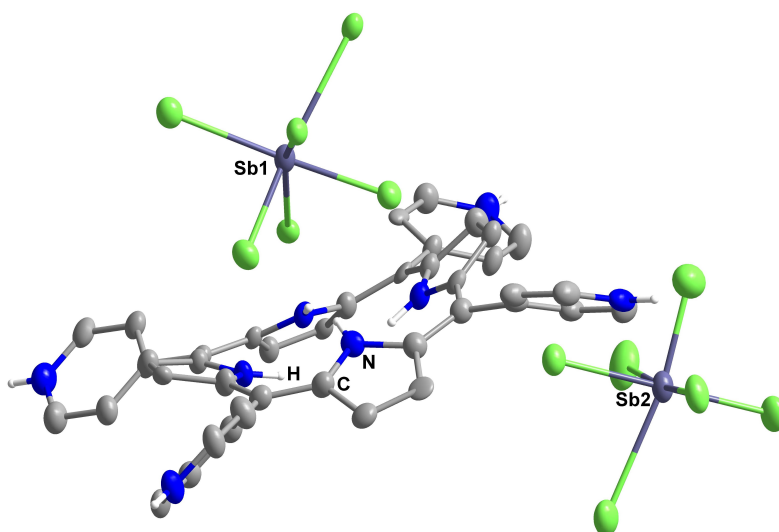
## C.3 Kristallstrukturdaten und PXRD Aufnahmen

### [H<sub>6</sub>T(4-Py)P][SbCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (1)

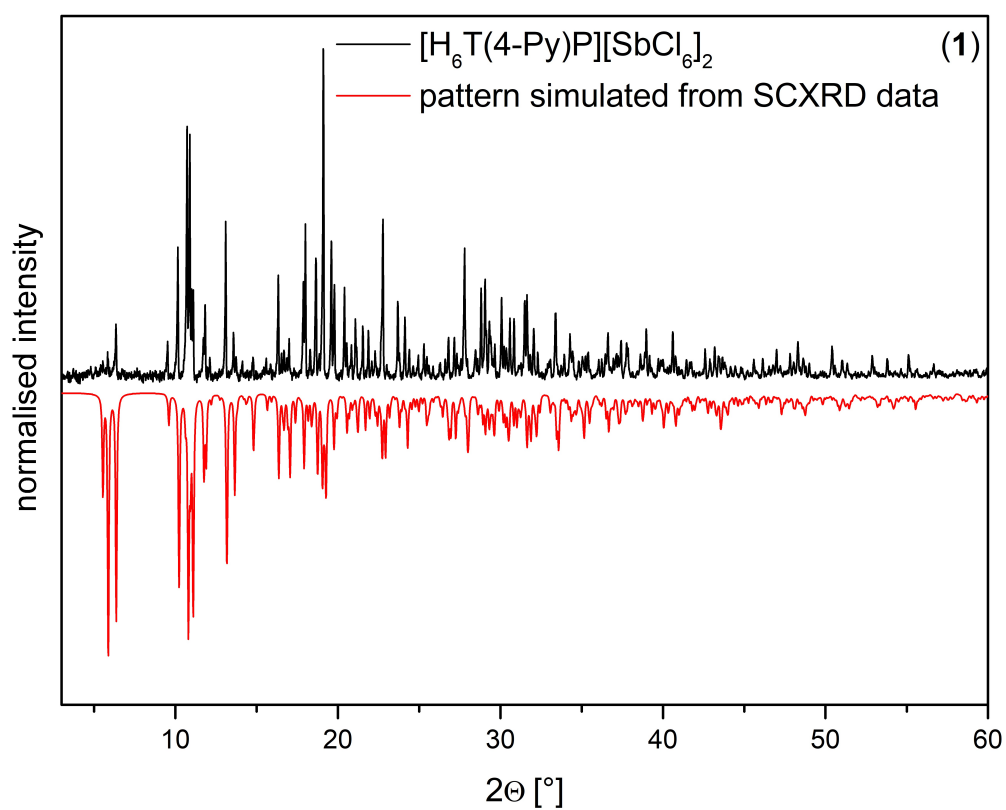
**Tabelle C.1:** Kristallstrukturdaten von Verbindung 1.

Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>8</sub>
Molgewicht [g/mol]	1295,65
Kristallhabitus	grüne Nadeln
Kristalldimensionen [mm]	0,005 x 0,010 x 0,350
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	18,650(6); 9,756(2); 27,821(8)
$\beta$ [°]	93,55(3)
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	5052(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
$\rho_{calc}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,703
Röntgenquelle (Cu-K $\alpha$ )	1,54186 Å
Absorptionskoeffizient $\mu$	14,637
$\Theta$ Bereich [°]	2,775 - 46,885
Messtemperatur [K]	100
Gemessene Reflexe, Unabhängige Reflexe	14389, 3851
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> ))	2440
R(int)	0,0845
Parameter	511
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> )); wR <sub>2</sub> (alle Daten); S (alle Daten)	0,1019; 0,3143; 0,995
$\Delta\rho_{max}$ ; $\Delta\rho_{min}$ [e · Å <sup>-3</sup> ]	3,244; -1,172

Die Einkristallstruktur-Röntgenbestimmung erfolgte auf einem STOE StadiVari Diffraktometer mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54186$  Å) bei 100 K aus einer Röntgenmikroquelle mit Röntgenoptik und einem Dectris Pilatus 300K-Detektor. Die Verfeinerung aller Atompositionen (ausgenommen Wasserstoff) erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte geometrische Positionen zugewiesen.



**Abbildung C.1:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **1**. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

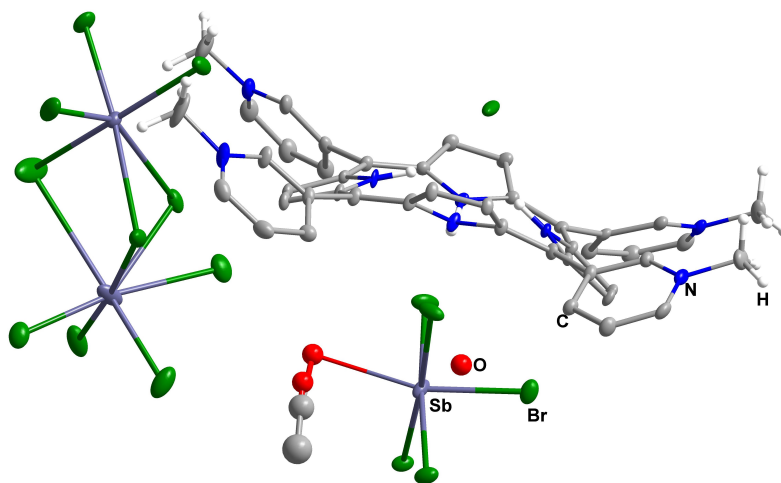


**Abbildung C.2:** PXRD von Verbindung **1**.

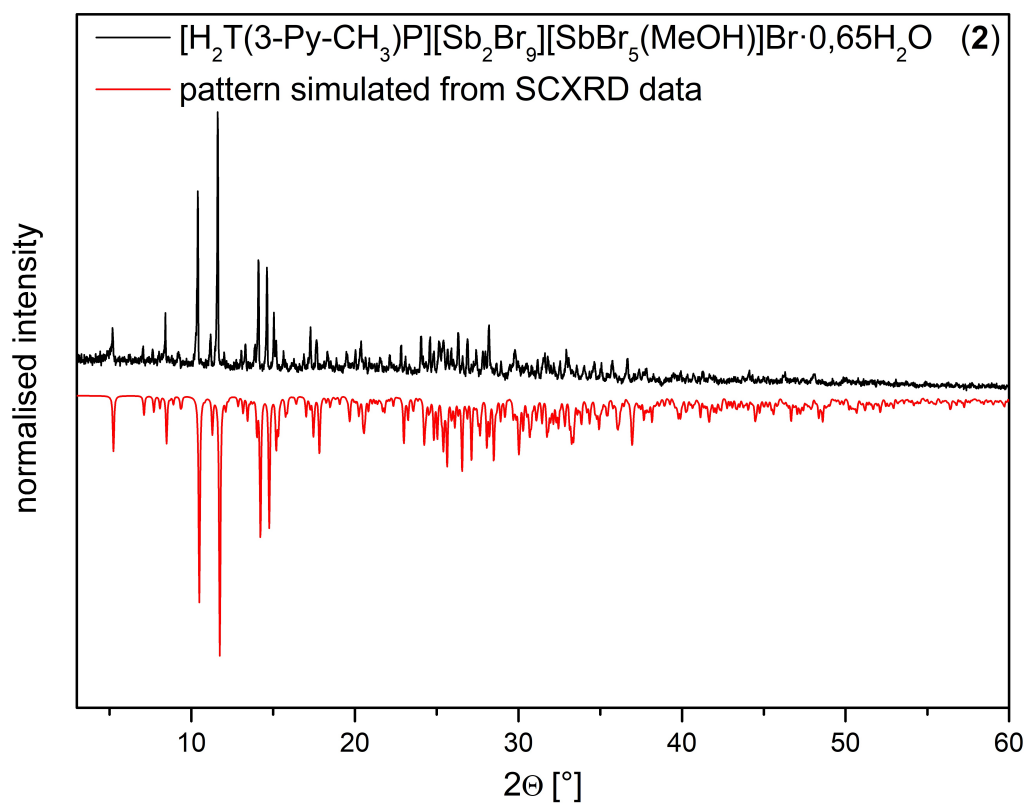
**[H<sub>2</sub>T(3-Py-CH<sub>3</sub>)P][Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>][SbBr<sub>5</sub>(MeOH)]Br·0,65H<sub>2</sub>O (2)****Tabelle C.2:** Kristallstrukturdaten von Verbindung **2**.

Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>40</sub> Sb <sub>3</sub> Br <sub>15</sub> N <sub>8</sub> O <sub>1,65</sub>
Molgewicht [g/mol]	2283,11
Kristallhabitus	blaue Planken
Kristalldimensionen [mm]	0,046 x 0,107 x 0,131
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	10,8727(5); 24,8820(11); 23,0270(10)
$\beta$ [°]	95,1930(10)
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	6204,0(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
$\rho_{calc}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,444
Röntgenquelle (Mo-K $\alpha$ )	0,71073Å
Absorptionskoeffizient $\mu$	11,000
$\Theta$ Bereich [°]	2,42 - 27,40
Messtemperatur [K]	100
Gemessene Reflexe, Unabhängige Reflexe	174858, 14236
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> ))	10428
R(int)	0,1162
Parameter	672
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> )); wR <sub>2</sub> (alle Daten); S (alle Daten)	0,0524; 0,1056; 1,241
$\Delta\rho_{max}$ ; $\Delta\rho_{min}$ [e · Å <sup>-3</sup> ]	3,738; -4,723

Die Einkristallstruktur-Röntgenbestimmung erfolgte auf einem BRUKER Quest D8 Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073$  Å) bei 100 K mit einem fixed chi Flächendetektorsystem. Die Verfeinerung aller Atompositionen (ausgenommen Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoff) erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte geometrische Positionen zugewiesen.



**Abbildung C.3:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **2**. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

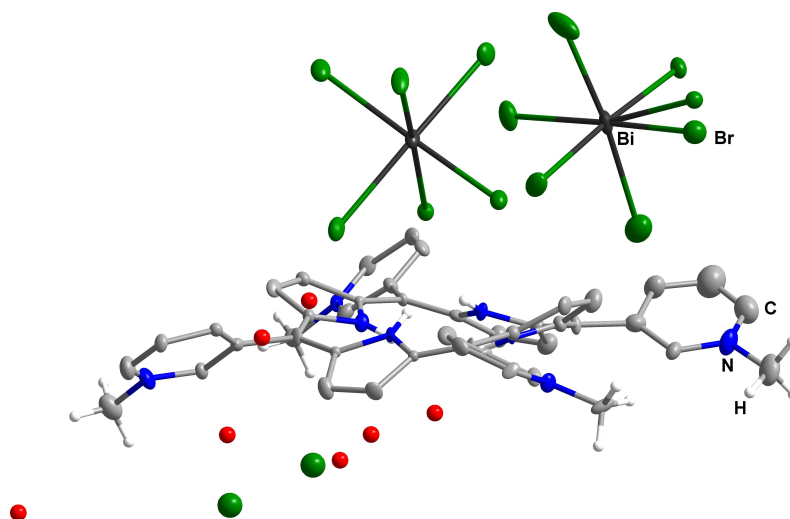


**Abbildung C.4:** PXRD von Verbindung **2**.

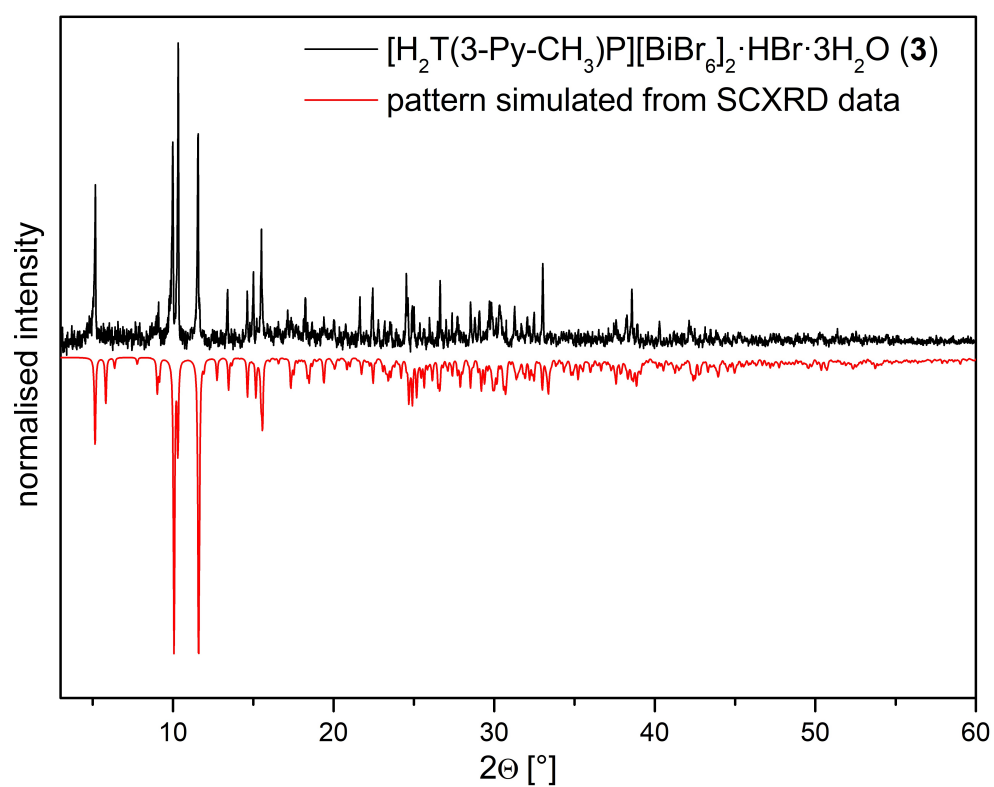
**[H<sub>2</sub>T(3-Py-CH<sub>3</sub>)P][BiBr<sub>6</sub>]<sub>2</sub>HBr·3H<sub>2</sub>O (3)****Tabelle C.3:** Kristallstrukturdaten von Verbindung **3**.

Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>47</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>13</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Molgewicht [g/mol]	2192,61
Kristallhabitus	blaue Nadeln
Kristalldimensionen [mm]	0,37 x 0,21 x 0,18
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	15,4581(9); 34,313(2); 11,8877(7)
$\beta$ [°]	100,749(2)
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	6194,7(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
$\rho_{calc}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,301
Röntgenquelle (Mo-K $\alpha$ )	0,71073 Å
Absorptionskoeffizient $\mu$	13,461
$\Theta$ Bereich [°]	2,32 - 25,28
Messtemperatur [K]	100
Gemessene Reflexe, Unabhängige Reflexe	11232, 9858
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> ))	7794
R(int)	0,1752
Parameter	635
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> )); wR <sub>2</sub> (alle Daten); S (alle Daten)	0,1183; 0,2078; 1,132
$\Delta\rho_{max}$ ; $\Delta\rho_{min}$ [e · Å <sup>-3</sup> ]	3,193; -2,509

Die Einkristallstruktur-Röntgenbestimmung erfolgte auf einem BRUKER Quest D8 Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073$  Å) bei 100 K mit einem fixed chi Flächendetektorsystem. Die Verfeinerung aller Atompositionen (ausgenommen Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoff) erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte geometrische Positionen zugewiesen.



**Abbildung C.5:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **3**. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.



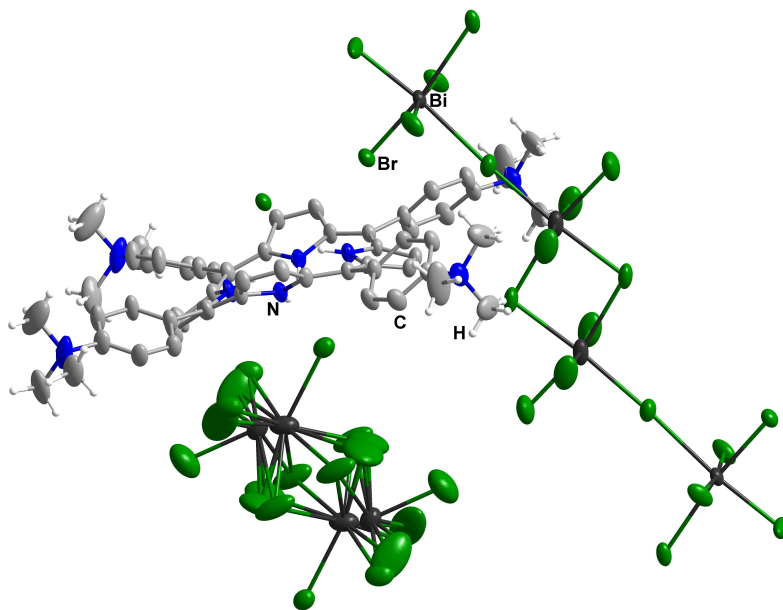
**Abbildung C.6:** PXRD von Verbindung **3**.



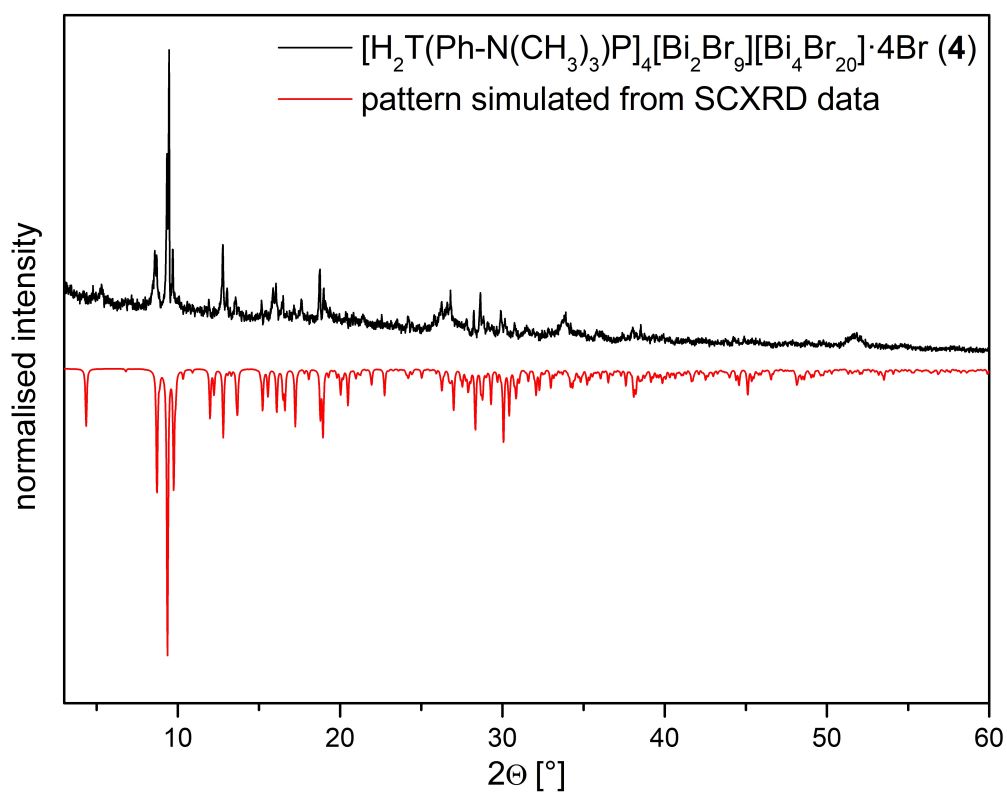
**[H<sub>2</sub>T(Ph-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)P]<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>Br<sub>20</sub>].4Br (4)****Tabelle C.4:** Kristallstrukturdaten von Verbindung 4.

Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Bi <sub>3</sub> Br <sub>15</sub> N <sub>8</sub>
Molgewicht [g/mol]	2674,74
Kristallhabitus	grüne Planken
Kristalldimensionen [mm]	0,068 x 0,043 x 0,023
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	18,8805(17); 18,8751(19); 21,3741(19)
<i>β</i> [°]	108,457(7)
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	7225,3(12)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	2,459
Röntgenquelle (Cu-K <sub>α</sub> )	1,54178 Å
Absorptionskoeffizient <i>μ</i>	24,157
Θ Bereich [°]	3,402 - 67,479
Messtemperatur [K]	100
Gemessene Reflexe, Unabhängige Reflexe	88265, 6709
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2θ( <i>I</i> ))	5281
R(int)	0,0553
Parameter	429
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2θ( <i>I</i> )); wR <sub>2</sub> (alle Daten); S (alle Daten)	0,0580; 0,1692; 1,053
Δ <i>ρ</i> <sub>max</sub> ; Δ <i>ρ</i> <sub>min</sub> [e · Å <sup>-3</sup> ]	3,860; -4,031

Die Einkristallstruktur-Röntgenbestimmung erfolgte auf einem STOE StadiVari Diffraktometer mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1,54186 \text{ Å}$ ) bei 100 K aus einer Röntgenmikroquelle mit Röntgenoptik und einem Dectris Pilatus 300K-Detektor. Die Verfeinerung aller Atompositionen (ausgenommen Wasserstoff) erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte geometrische Positionen zugewiesen.



**Abbildung C.7:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung 4. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

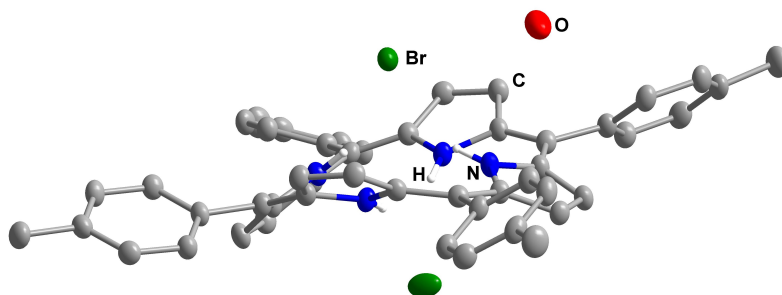


**Abbildung C.8:** PXRD von Verbindung 4.

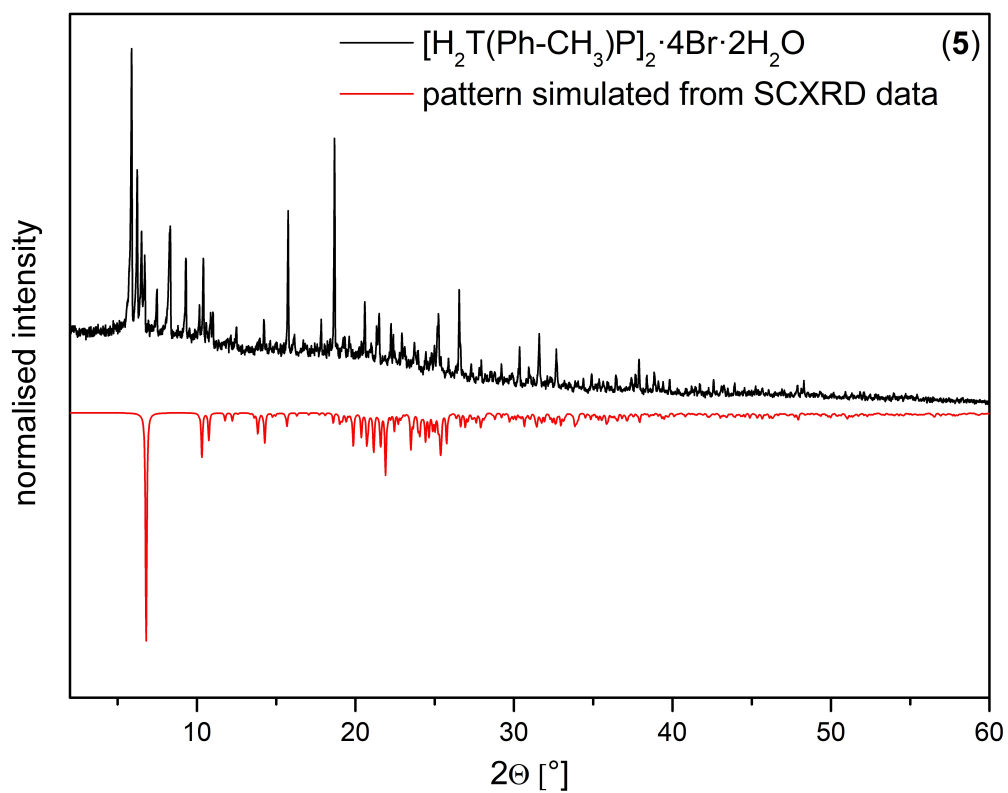
**[H<sub>2</sub>T(Ph-CH<sub>3</sub>)P]<sub>2</sub>·4Br·2H<sub>2</sub>O (5)****Tabelle C.5:** Kristallstrukturdaten von Verbindung **5**.

Summenformel	C <sub>96</sub> H <sub>84</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Molgewicht [g/mol]	1701,35
Kristallhabitus	blaue Nadeln
Kristalldimensionen [mm]	0,023 x 0,079 x 0,020
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a; b; c$ [Å]	8,5343(16); 14,535(3); 17,958(3)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	66,402(15); 81,623(15); 74,978(16)
Zellvolumen $V$ [Å <sup>3</sup> ]	1969,4(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	1
$\rho_{calc}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,435
Röntgenquelle (Cu-K $\alpha$ )	1,54186 Å
Absorptionskoeffizient $\mu$	2,939
$\Theta$ Bereich [°]	2,688 - 67,485
Messtemperatur [K]	293
Gemessene Reflexe, Unabhängige Reflexe	34808, 7090
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\theta(I)$ )	5585
R(int)	0,0356
Parameter	508
$R_1$ ( $I > 2\theta(I)$ ); $wR_2$ (alle Daten); S (alle Daten)	0,0398; 0,1089; 1,117
$\Delta\rho_{max}; \Delta\rho_{min}$ [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	2,015; -1,154

Die Einkristallstruktur-Röntgenbestimmung erfolgte auf einem STOE StadiVari Diffraktometer mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54186 \text{ Å}$ ) bei 293 K aus einer Röntgenmikroquelle mit Röntgenoptik und einem Dectris Pilatus 300K-Detektor. Die Verfeinerung aller Atompositionen (ausgenommen Wasserstoff) erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte geometrische Positionen zugewiesen.



**Abbildung C.9:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **5**. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

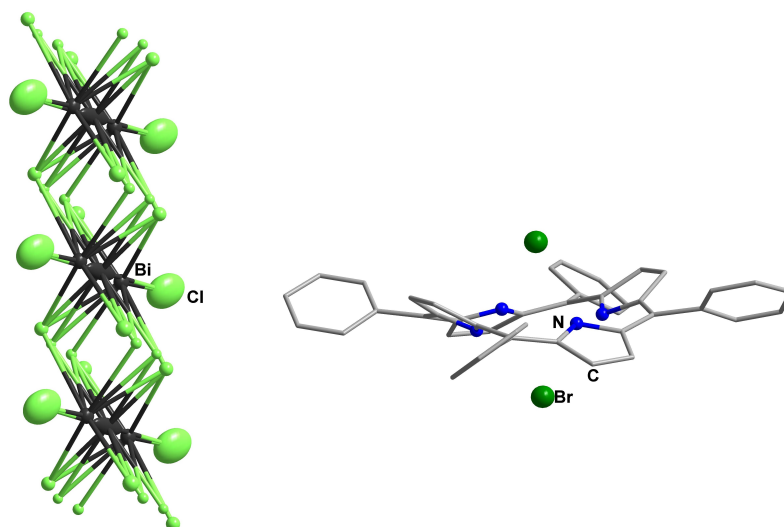


**Abbildung C.10:** PXRD von Verbindung **5**.

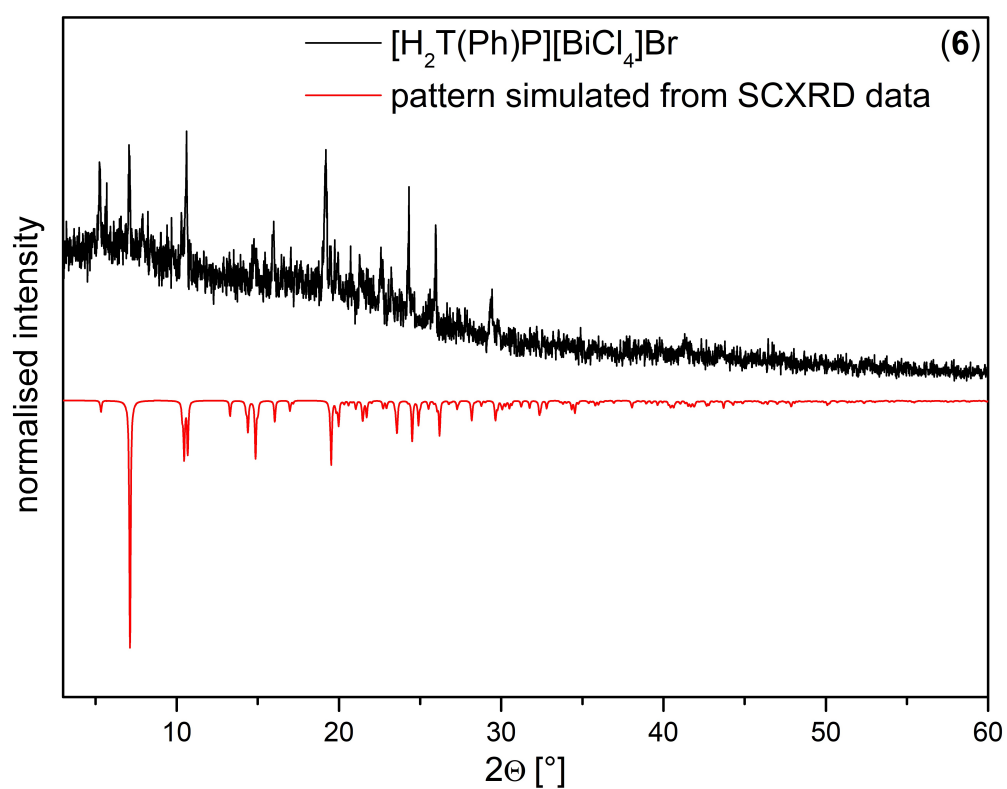
**[H<sub>2</sub>T(Ph)P][BiCl<sub>4</sub>]Br (6)****Tabelle C.6:** Kristallstrukturdaten von Verbindung **6**.

Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> BiBrCl <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Molgewicht [g/mol]	1016,85
Kristallhabitus	blaue Nadeln
Kristalldimensionen [mm]	0,532 x 0,115 x 0,061
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	35,8319(15); 4,6229(2); 26,6199(12)
$\beta$ [°]	112,4652(14)
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4074,9(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
$\rho_{calc}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,657
Röntgenquelle (Mo-K $\alpha$ )	0,71073 Å
Absorptionskoeffizient $\mu$	5,608
$\Theta$ Bereich [°]	2,38 - 26,34
Messtemperatur [K]	100
Gemessene Reflexe, Unabhängige Reflexe	50394, 4192
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> ))	3526
R(int)	0,0854
Parameter	147
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> )); wR <sub>2</sub> (alle Daten); S (alle Daten)	0,1606; 0,4718; 2,191
$\Delta\rho_{max}$ ; $\Delta\rho_{min}$ [ <i>e</i> · Å <sup>-3</sup> ]	3,989; -6,249

Die Einkristallstruktur-Röntgenbestimmung erfolgte auf einem STOE StadiVari Diffraktometer mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54186$  Å) bei 100 K aus einer Röntgenmikroquelle mit Röntgenoptik und einem Dectris Pilatus 300K-Detektor. Die Verfeinerung der Bi-, Cl- und Br-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter.



**Abbildung C.11:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **6**. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

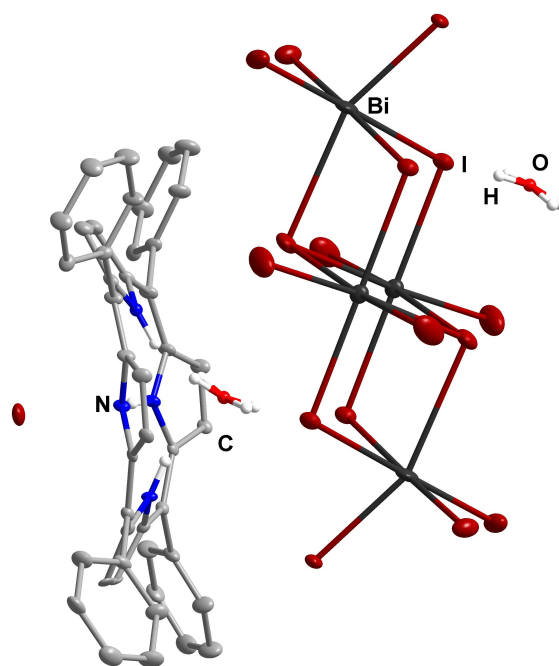


**Abbildung C.12:** PXRD von Verbindung **6**.

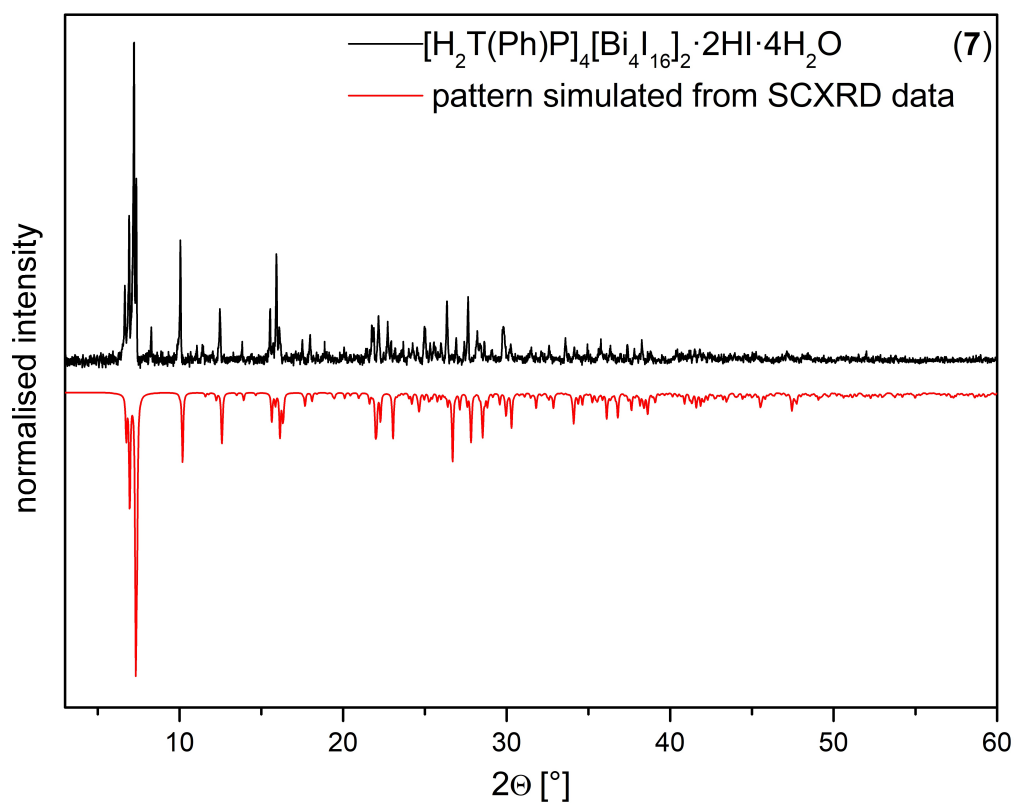
**[H<sub>2</sub>T(Ph)P]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>]<sub>2</sub>·2HI·4H<sub>2</sub>O (7)****Tabelle C.7:** Kristallstrukturdaten von Verbindung **7**.

Summenformel	C <sub>176</sub> H <sub>138</sub> Bi <sub>8</sub> I <sub>34</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub>
Molgewicht [g/mol]	8525,44
Kristallhabitus	dunkelblaue Nadeln
Kristalldimensionen [mm]	0,75 x 0,12 x 0,05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	17,4095(7); 23,8807(10); 15,2030(10)
$\beta$ [°]	120,4240(10)
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	5450,3(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	1
$\rho_{calc}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,597
Röntgenquelle (Mo-K $\alpha$ )	0,71073 Å
Absorptionskoeffizient $\mu$	11,298
$\Theta$ Bereich [°]	2,31 - 26,40
Messtemperatur [K]	100
Gemessene Reflexe, Unabhängige Reflexe	39909, 5744
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> ))	4593
R(int)	0,0701
Parameter	283
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> )); wR <sub>2</sub> (alle Daten); S (alle Daten)	0,0492; 0,1015; 0,838
$\Delta\rho_{max}$ ; $\Delta\rho_{min}$ [e · Å <sup>-3</sup> ]	11,781; -4,875

Die Einkristallstruktur-Röntgenbestimmung erfolgte auf einem BRUKER Quest D8 Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073$  Å) bei 100 K mit einem fixed chi Flächendetektorsystem. Die Verfeinerung aller Atompositionen (ausgenommen Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoff) erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte geometrische Positionen zugewiesen.



**Abbildung C.13:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **7**. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.



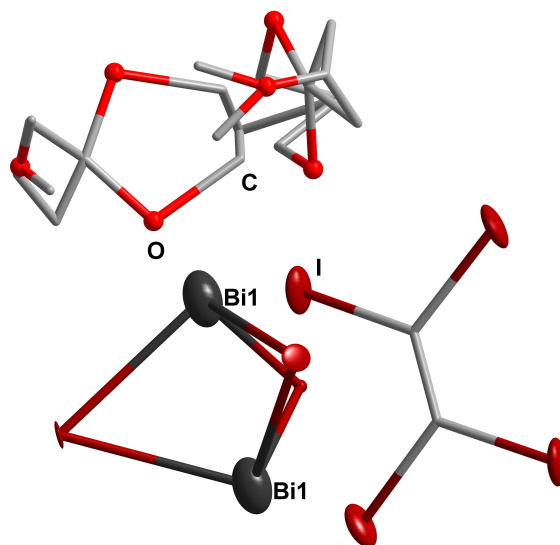
**Abbildung C.14:** PXRD von Verbindung **7**.



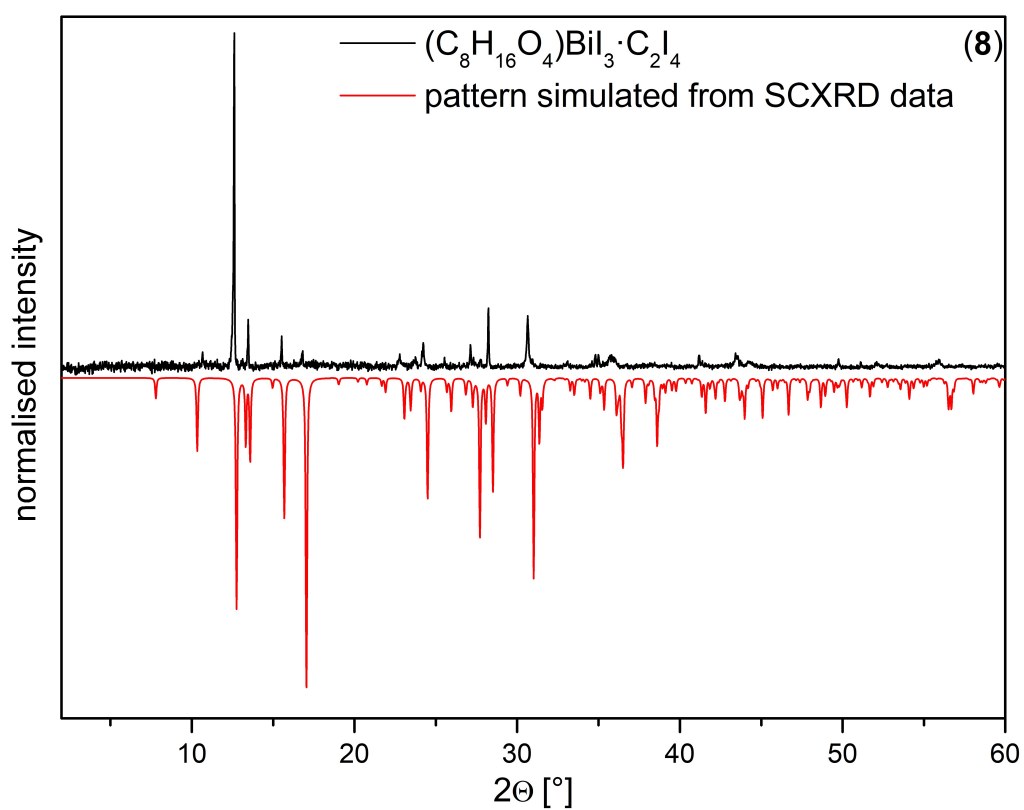
**(C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>)BiI<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>I<sub>4</sub> (8)****Tabelle C.8:** Kristallstrukturdaten von Verbindung **8**.

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> BiI <sub>7</sub> O <sub>4</sub>
Molgewicht [g/mol]	1297,51
Kristallhabitus	gelbe Bruchstücke
Kristalldimensionen [mm]	0,050 x 0,078 x 0,381
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pmma</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	8,1914(19); 13,018(3); 11,334(3)
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1208,6(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
$\rho_{calc}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	3,565
Röntgenquelle (Mo-K <sub>α</sub> )	0,71073 Å
Absorptionskoeffizient $\mu$	16,244
$\Theta$ Bereich [°]	2,38 - 25,45
Messtemperatur [K]	100
Gemessene Reflexe, Unabhängige Reflexe	20708, 1340
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> ))	869
R(int)	0,5265
Parameter	60
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> )); wR <sub>2</sub> (alle Daten); S (alle Daten)	0,1803; 0,5030; 1,873
$\Delta\rho_{max}$ ; $\Delta\rho_{min}$ [e · Å <sup>-3</sup> ]	9,757; -10,234

Die Einkristallstruktur-Röntgenbestimmung erfolgte auf einem BRUKER Quest D8 Diffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,71073$  Å) bei 100 K mit einem fixed chi Flächendetektorsystem. Die Verfeinerung der Bi- und I-Atompositionen (erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte geometrische Positionen zugewiesen.



**Abbildung C.15:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **8**. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

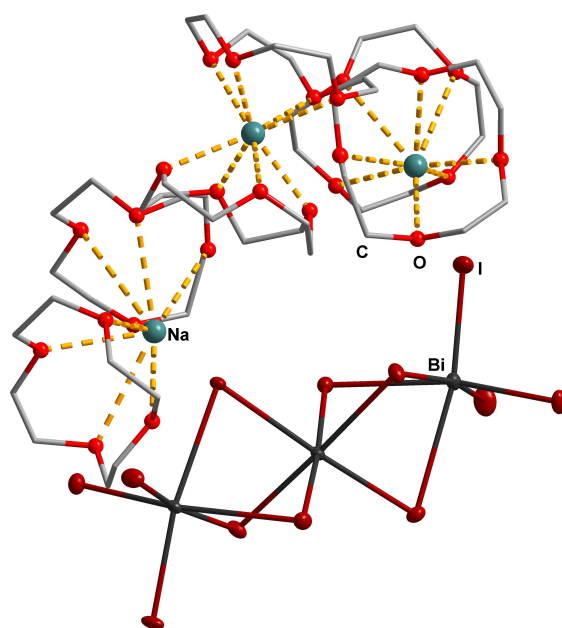


**Abbildung C.16:** PXRD von Verbindung **8**.

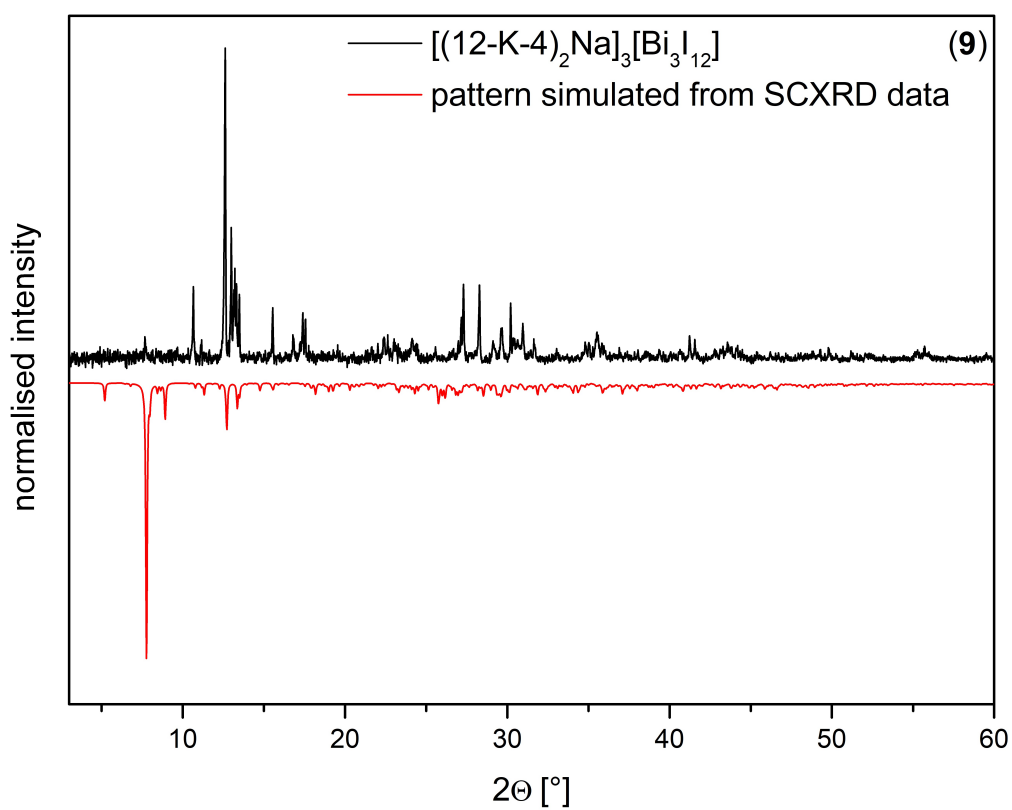
**[(12-K-4)<sub>2</sub>Na]<sub>3</sub>[Bi<sub>3</sub>I<sub>12</sub>] (9)****Tabelle C.9:** Kristallstrukturdaten von Verbindung **9**.

Summenformel	C <sub>48</sub> Bi <sub>3</sub> I <sub>12</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>24</sub>
Molgewicht [g/mol]	3179.19
Kristallhabitus	orangefarbene Nadeln
Kristalldimensionen [mm]	0,138 x 0,174 x 0,288
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	15,2363(8); 26,4836(13); 22,6002(12)
$\beta$ [°]	101.265(2)
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	8943,8(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
$\rho_{calc}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,361
Röntgenquelle (Mo-K $\alpha$ )	0,71073 Å
Absorptionskoeffizient $\mu$	10,100
$\Theta$ Bereich [°]	2,40 - 26,075
Messtemperatur [K]	100
Gemessene Reflexe, Unabhängige Reflexe	153500, 15723
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> ))	14301
R(int)	0,0445
Parameter	436
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> )); wR <sub>2</sub> (alle Daten); S (alle Daten)	0,0495; 0,1133; 1,080
$\Delta\rho_{max}$ ; $\Delta\rho_{min}$ [e · Å <sup>-3</sup> ]	6,544; -1,548

Die Einkristallstruktur-Röntgenbestimmung erfolgte auf einem BRUKER Quest D8 Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073$  Å) bei 100 K mit einem fixed chi Flächendetektorsystem. Die Verfeinerung der Bi- und I-Atompositionen (erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte geometrische Positionen zugewiesen.



**Abbildung C.17:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **9**. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.



**Abbildung C.18:** PXRD von Verbindung **9**.

**$[(15\text{-K-5})_2\text{Na}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$  (10)****Tabelle C.10:** Kristallstrukturdaten von Verbindung **10**.

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{Bi}_3\text{I}_{12}\text{Na}_3\text{O}_{28}$
Molgewicht [g/mol]	3339,27
Kristallhabitus	orangefarbene Bruchstücke
Kristalldimensionen [mm]	0,100 x 0,143 x 0,206
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a; b; c$ [ $\text{\AA}$ ]	14,261(3); 14,575(2); 15,659(2)
$\alpha; \beta; \gamma$ [ $^\circ$ ]	69,197(11); 90,127(13); 60,778(11)
Zellvolumen $V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	2593,2(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	1
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm $^3$ ]	2,138
Röntgenquelle (Mo- $\text{K}_\alpha$ )	0,71073 $\text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu$	8,718
$\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]	2,419 - 26,786
Messtemperatur [K]	293
Gemessene Reflexe, Unabhängige Reflexe	21541, 10862
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\theta(I)$ )	5052
$R(\text{int})$	0,0588
Parameter	195
$R_1$ ( $I > 2\theta(I)$ ); $wR_2$ (alle Daten); $S$ (alle Daten)	0,1319; 0,3464; 1,207
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	11,312; -8,636

Die Einkristallstruktur-Röntgenbestimmung erfolgte auf einem BRUKER Quest D8 Diffraktometer mit Mo- $\text{K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) bei 293 K mit einem fixed chi Flächendetektorsystem. Es erfolgte keine Verfeinerung der Atompositionen unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte geometrische Positionen zugewiesen.

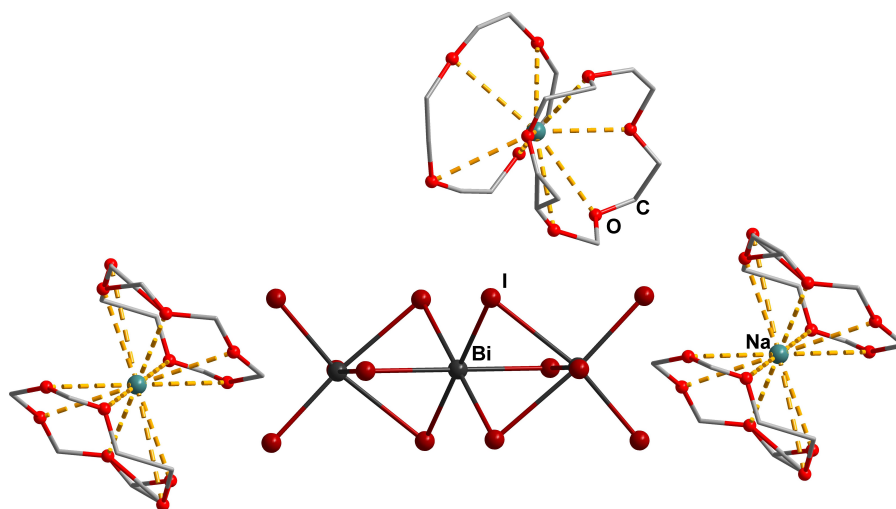


Abbildung C.19: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung 10.

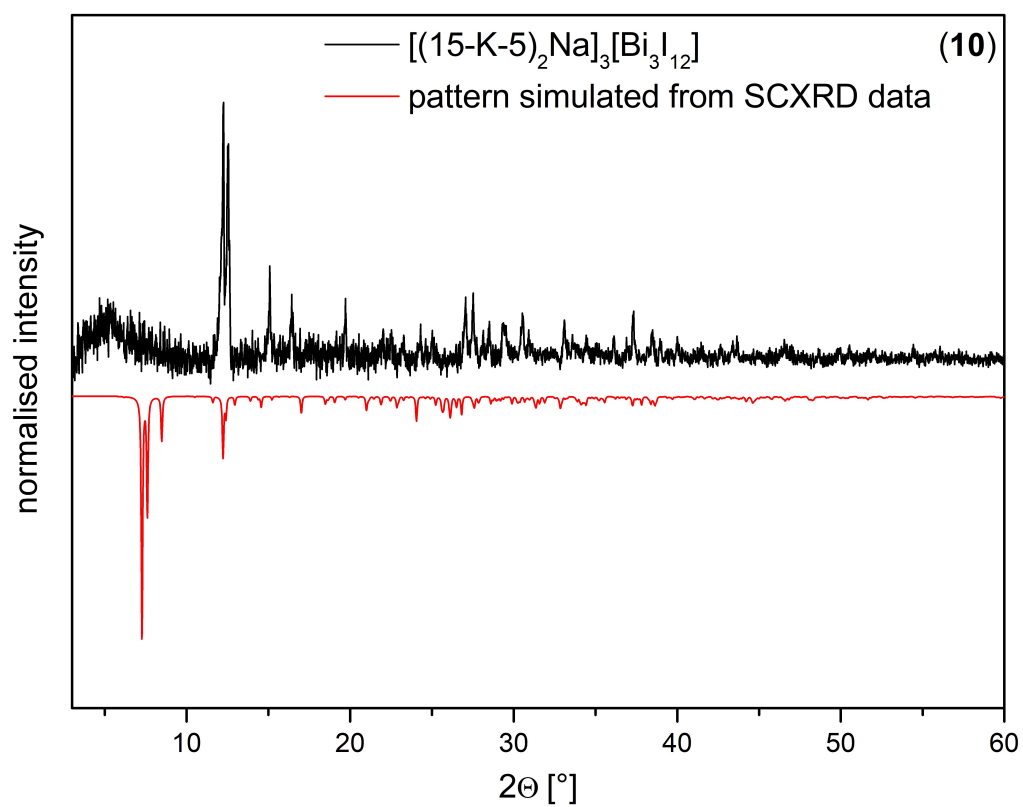


Abbildung C.20: PXRD von Verbindung 10.

# **Elektronische Zusatzinformationen zu den Publikationen**

---



## **D.1 Chemical Surface Reactivity and Morphological Changes of Bismuth Triiodide ( $\text{BiI}_3$ ) under Different Environmental Conditions**

## Chemical Surface Reactivity and Morphological Changes of Bismuth Triiodide ( $\text{BiI}_3$ ) under Different Environmental Conditions

*Bettina Wagner,<sup>a,‡</sup> Andrea Huttner,<sup>b,‡</sup> Daniel Bischof,<sup>b</sup> Annikka Engel,<sup>a</sup> Gregor Witte,<sup>b,\*</sup>  
Johanna Heine<sup>a,\*</sup>*

<sup>a</sup> Department of Chemistry and Material Sciences Center, Philipps-Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg, Germany.

<sup>b</sup> Department of Physics and Material Sciences Center, Philipps-Universität Marburg, Renthof  
7, 35032 Marburg, Germany.

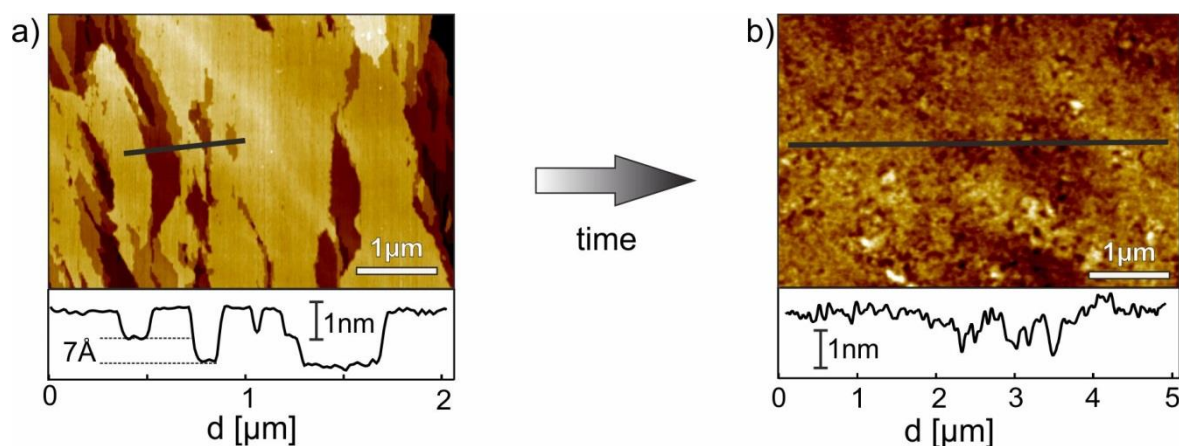
\*Corresponding authors, E-mail: [johanna.heine@chemie.uni-marburg.de](mailto:johanna.heine@chemie.uni-marburg.de),  
[gregor.witte@physik.uni-marburg.de](mailto:gregor.witte@physik.uni-marburg.de)

### Contents:

1. Degradation Study of a $\text{BiI}_3$ Crystal Prepared by Vapor Transport	S2
2. Change of Surface Morphology upon Storage in Humidity	S2
3. Comparison of X-Ray data with Powder Diffractograms	S3
4. Comparison of the crystal structures of $\text{BiI}_3$ and $\text{BiOI}$	S4
5. Crystal structure of $\alpha\text{-BiI}$	S5

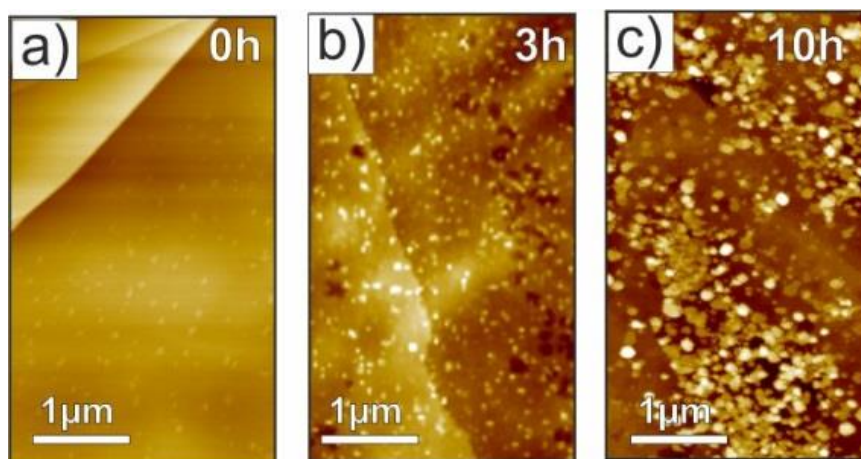


## 1. Degradation Study of a $\text{BiI}_3$ Crystal Prepared by Vapor Transport



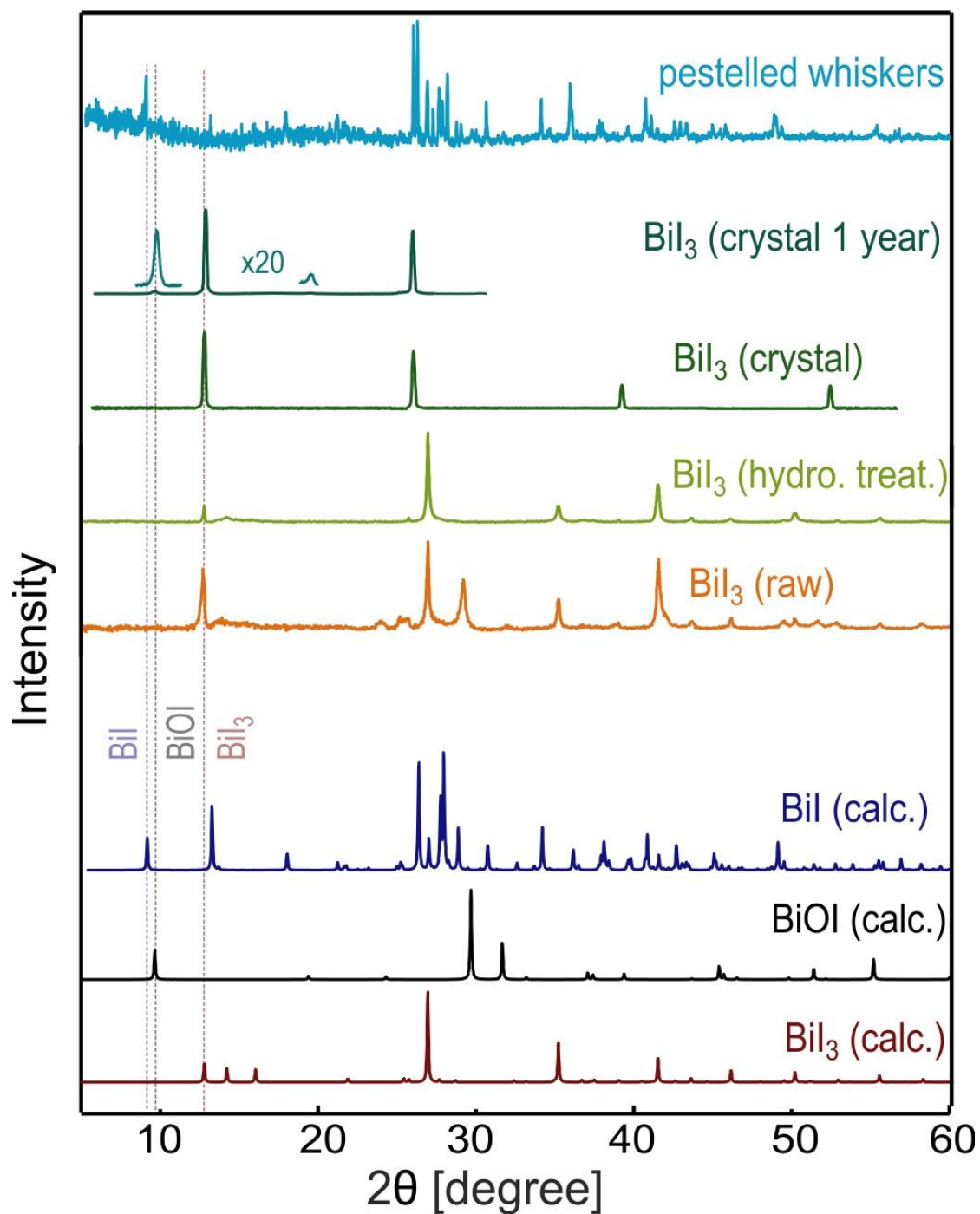
**Figure S1.** AFM micrographs of a  $\text{BiI}_3$  crystal prepared by vapor transport, a) directly after surface preparation by exfoliation and b) four days later, showing an increased surface roughness in the corresponding line scans.

## 2. Change of Surface Morphology upon Storage in Humidity



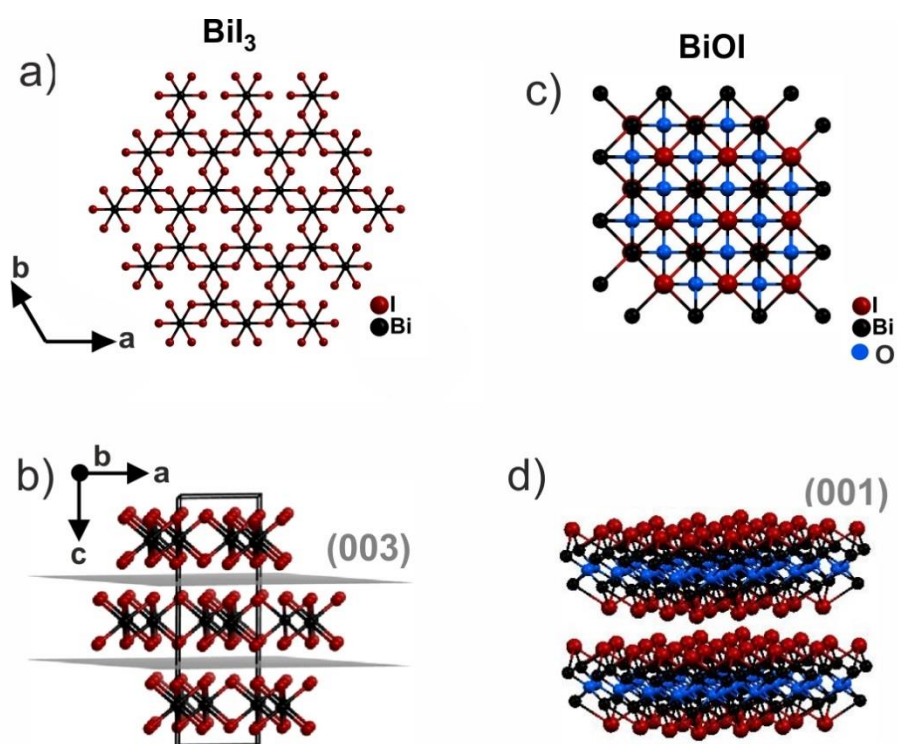
**Figure S2.** Series of AFM micrographs showing the temporal evolution of the surface morphology of a  $\text{BiI}_3$  crystal stored at room temperature in an environmental AFM-chamber with a humidity of 98%: a) directly after surface preparation by exfoliation, b) after 3 h and c) after 10 h, showing evidence of increased island formation under these conditions.

### 3. Comparison of X-Ray data with Powder Diffractograms



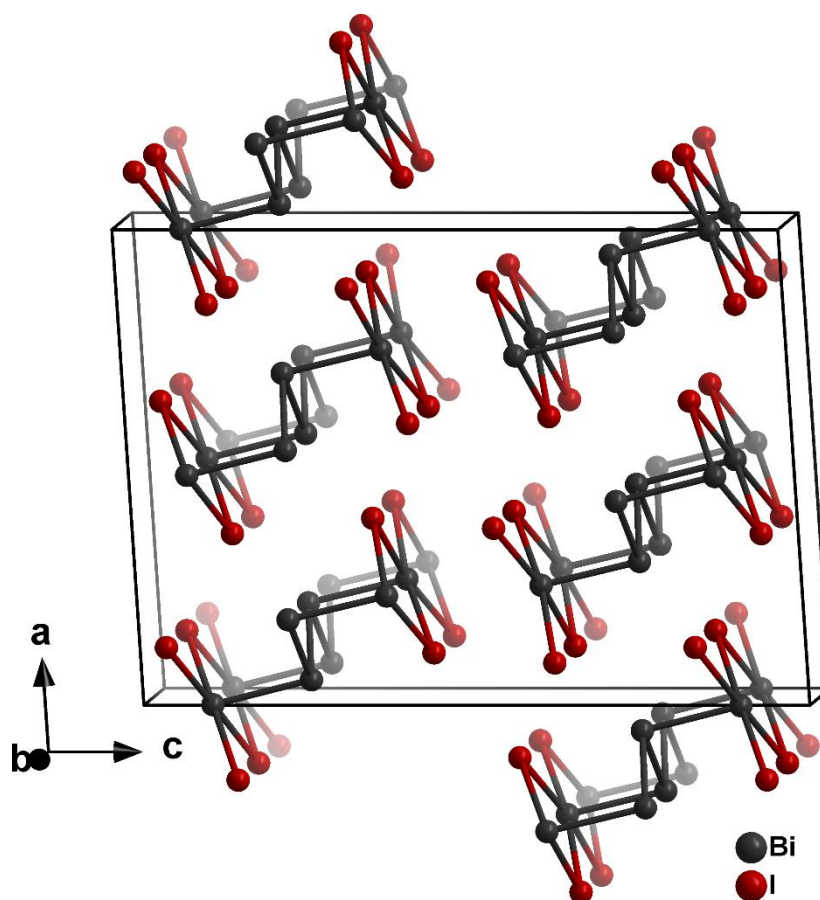
**Figure S3.** Comparison of measured X-ray diffraction data of the various samples shown in the main manuscript with calculated powder diffractograms from literature data on the single crystal structures of BiI,<sup>[1]</sup> BiOI<sup>[2]</sup> and BiI<sub>3</sub><sup>[3]</sup>. Note that measurements denoted with crystal are specular diffractograms of single crystals, while all others are measured in transmission on homogenized microcrystalline powders.

#### 4. Comparison of the crystal structures of $\text{BiI}_3$ and $\text{BiOI}$



**Figure S4.** Comparison of crystal structures of  $\text{BiI}_3$ <sup>[3]</sup> (a,b) and  $\text{BiOI}$ <sup>[2]</sup> (c,d). Both lattices consist of layers that are iodine-terminated.

## 5. Crystal structure of $\alpha$ -BiI



**Figure S5.** Excerpt of the crystal structures of  $\alpha$ -BiI, highlighting the  $[\text{Bi}_4\text{I}_4]$ -chains that lead to the needle-like macroscopic habit observed on our sample.<sup>1</sup>

### References

- [1] Von Schnering, H. G.; Benda, H. V.; Kalveram, C. Wismutmonoiodid BiI, eine Verbindung mit Bi(0) und Bi(II). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 37-52.
- [2] Keller, E.; Krämer, V. A Strong Deviation from Vegard's Rule: X-Ray Powder Investigations of the Three Quasi-Binary Phase Systems BiOX–BiOY (X, Y = Cl, Br, I). *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 1255-1263.
- [3] Ruck, M. Darstellung und Kristallstruktur von fehlordnungsfreiem Bismuttriiodid. *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 650-655.

## **D.2 (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> as a Building Block for Halogen Bonded Supramolecular Aggregates**

# **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**

Supporting Information

**(15-crown-5)BiI<sub>3</sub> as a Building Block for Halogen Bonded  
Supramolecular Aggregates**

Bettina Wagner and Johanna Heine\*

Supporting Information on

## (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> as a Building Block for Halogen Bonded Supramolecular Aggregates

*Bettina Wagner, Johanna Heine\**

Department of Chemistry and Material Sciences Center, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg, Germany.

\*E-Mail: johanna.heine@chemie.uni-marburg.de

### Table of Contents

Crystallographic Details .....	2
Powder Diffraction .....	6
Elemental Analysis.....	7
Thermal Analysis .....	8
Optical properties.....	9
Vibrational spectroscopy.....	10
Crystal Photographs .....	12
References.....	13

## Crystallographic Details

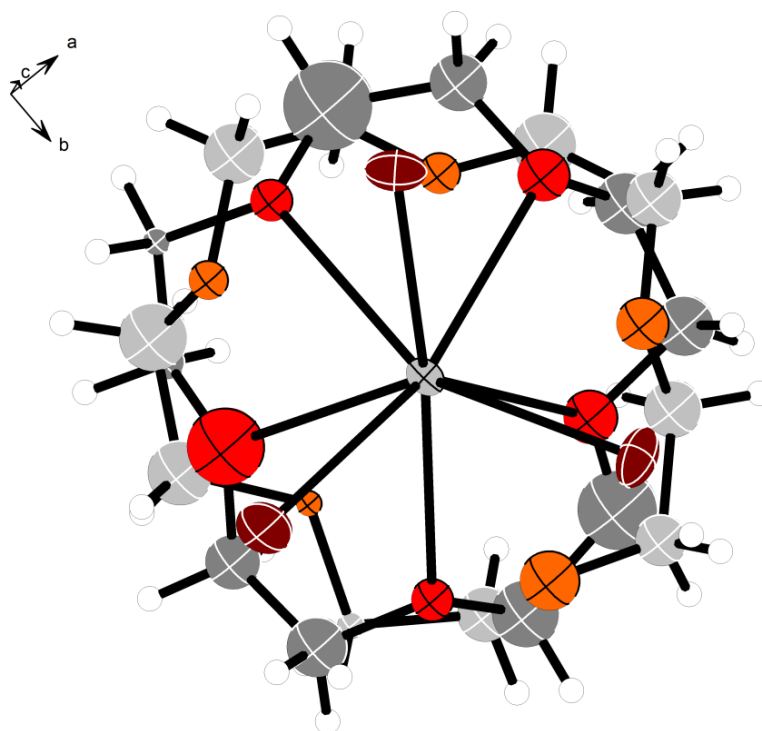
Single crystal X-ray determination was performed on a *Bruker Quest D8* diffractometer with microfocus MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$ ).

**Table S1:** Crystallographic data for (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> (**1**), CCDC 2035112.

Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> BiI <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Formula weight	809.94
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	16.6924(10)
<i>b</i> /Å	13.9898(8)
<i>c</i> /Å	7.9935(4)
Volume/Å <sup>3</sup>	1866.67(18)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	2.882
$\mu/\text{mm}^{-1}$	14.417
<i>F</i> (000)	1448.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.183 × 0.129 × 0.035
Absorption correction ( <i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub> )	multi-scan (0.4492/ 0.7452)
2 $\theta$ range for data collection/°	4.88 to 50.646
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Reflections collected	40514
Independent reflections	3407 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0723, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0289]
Data/restraints/parameters	3407/29/158
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.086
Final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0316, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0587
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0447, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0646
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	1.86/-2.05

**Details of crystal structure refinement:** Bi and I atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were assigned to idealized geometric positions and included in structure factors calculations. The 15-crown-5 molecule was disordered over two positions with an occupancy of ½. Atoms in the disordered moiety were refined isotropically. To ensure a proper model of the crown ether, DFIX restraints were used on a number of carbon-carbon and carbon-oxygen distances. Overall, the crystal structure was refined as an inversion twin with a BASF value of 0.50276. Two B alerts related to a larger than usual *U*(eq) range are caused by the disorder model. This is a commonly observed problem in crystal structures containing disordered crown ether or cryptand moieties.



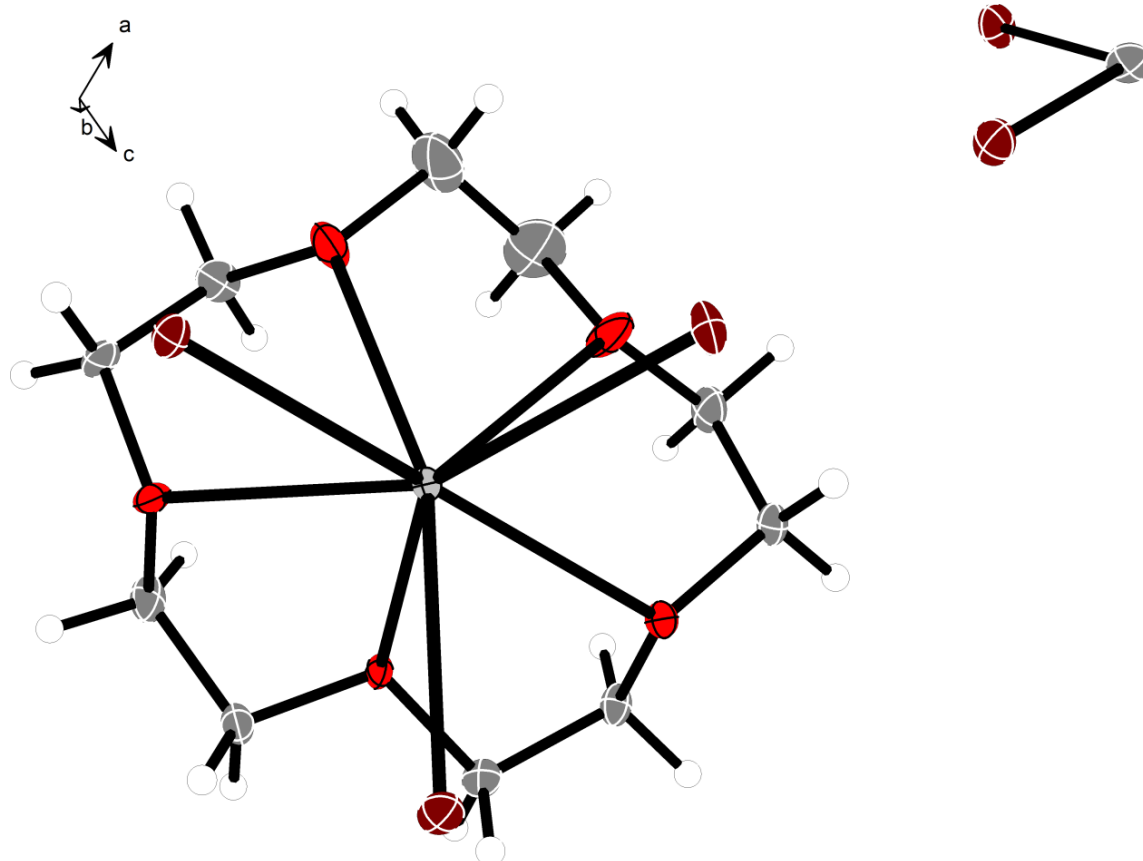


**Figure S1:** Asymmetric unit of **1**, ellipsoids at 50 % probability. The second position of the disordered 15-crown-5 moiety is shown in lighter colors.

**Table S2:** Crystallographic data for (15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·0.5TIE (**2**), CCDC 2035113.

Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> BiI <sub>5</sub> O <sub>5</sub>
Formula weight	1075.75
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	12.8311(6)
<i>b</i> /Å	14.6361(8)
<i>c</i> /Å	13.2490(7)
$\beta$ /°	114.182(2)
Volume/Å <sup>3</sup>	2269.8(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}$ /cm <sup>3</sup>	3.148
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	14.583
<i>F</i> (000)	1896.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.204 × 0.154 × 0.094
Absorption correction ( <i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub> )	multi-scan (0.3807/0.7452)
2 $\Theta$ range for data collection/°	4.37 to 50.624
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflections collected	61561
Independent reflections	4138 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0559, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0208]
Data/restraints/parameters	4138/0/199
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.122
Final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0187, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0455
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0210, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0467
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	1.73/-1.55

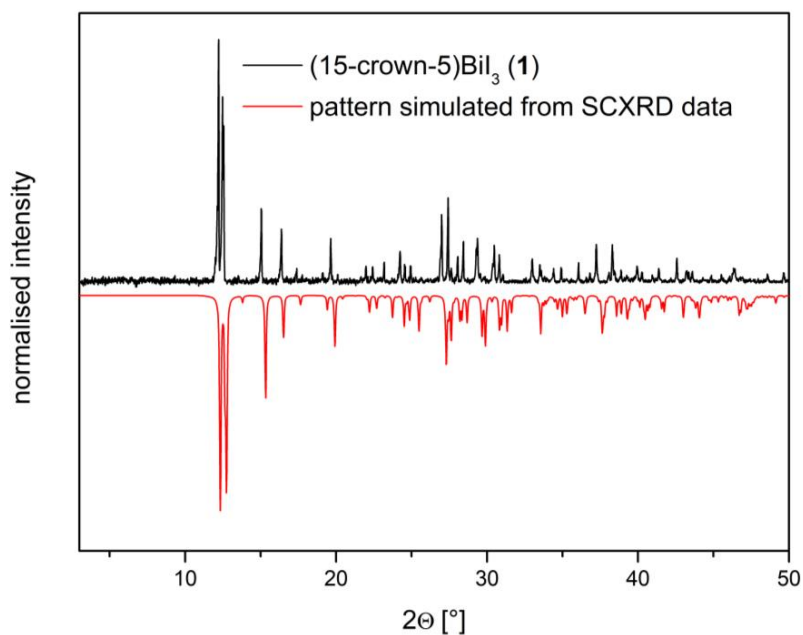
**Details of crystal structure refinement:** All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were assigned to idealized geometric positions and included in structure factors calculations.



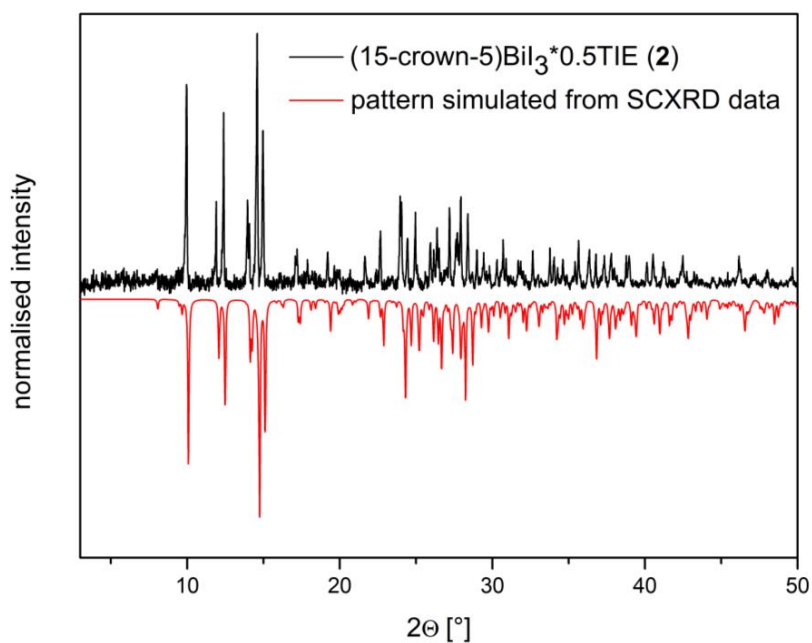
**Figure S2:** Asymmetric unit of **2**, ellipsoids at 50 % probability.

## Powder Diffraction

Powder patterns were recorded on a *STADI MP* (STOE Darmstadt) powder diffractometer, with CuK $\alpha$ 1 radiation with  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  at room temperature in transmission mode. The patterns confirm the presence of the respective phase determined by SCXRD measurements and the absence of any major crystalline by-products.



**Figure S3.** Powder diffraction pattern of (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> (1).



**Figure S4.** Powder diffraction pattern of (15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·0.5TIE (2).

## Elemental Analysis

### Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy ( $\mu$ -XRF)

The data were recorded on a *Bruker M4 Tornado*, equipped with an Rh-target X-ray tube and a Si drift detector. The emitted fluorescence photons were detected with an acquisition time of 180 s and 240 s. Upon deconvolution of the spectra, quantification of the elements was achieved based on the Bi L and I L radiation.

**Table S3:**  $\mu$ -XRF analysis of **1**

	Atom % (exp)	Atom % (calc)	Element ratio (exp)	Element ratio (calc)
<b>Bi (L-series)</b>	32.25	25.00	1	1
<b>I (L-series)</b>	67.75	75.00	2.1	3

**Table S4:**  $\mu$ -XRF analysis of **2**

	Atom % (exp)	Atom % (calc)	Element ratio (exp)	Element ratio (calc)
<b>Bi (L-Serie)</b>	18.98	16.67	1	1
<b>I (L-Serie)</b>	81.02	83.33	4.3	5

### Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) and Scanning Electron Microscopy (SEM)

Measurements were performed on a *JEOL JIB-4601F* with a *XFlash 5010* EDX detector with 129 eV resolution using the *Bruker Esprit 2.1* software package.

**Table S5:** EDX analysis of **1**

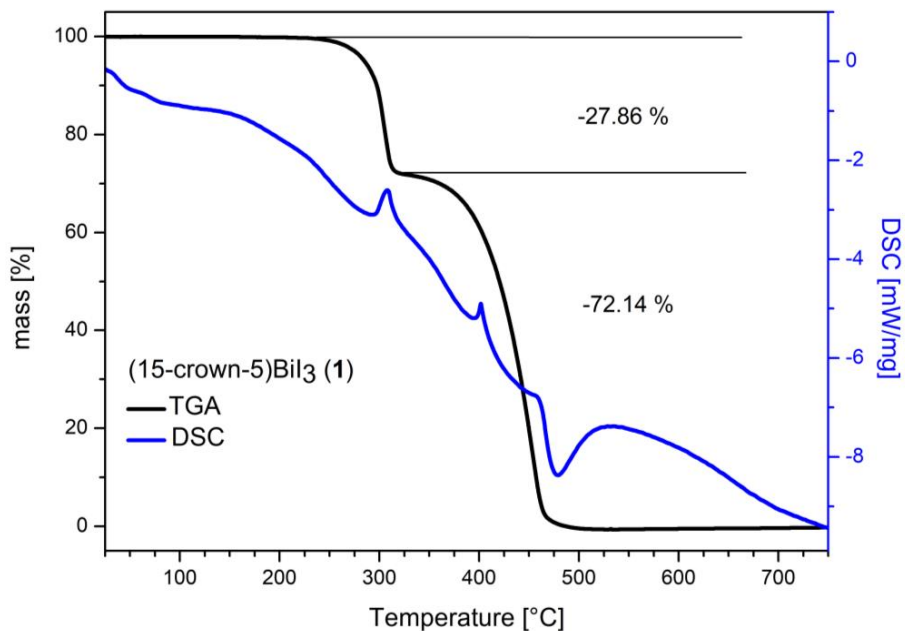
	Atom % (exp)	Atom % (calc)	Element ratio (exp)	Element ratio (calc)
<b>Bi</b>	24.89	25.00	1	1
<b>I</b>	75.11	75.00	3.03	3

**Table S6:** EDX analysis of **2**

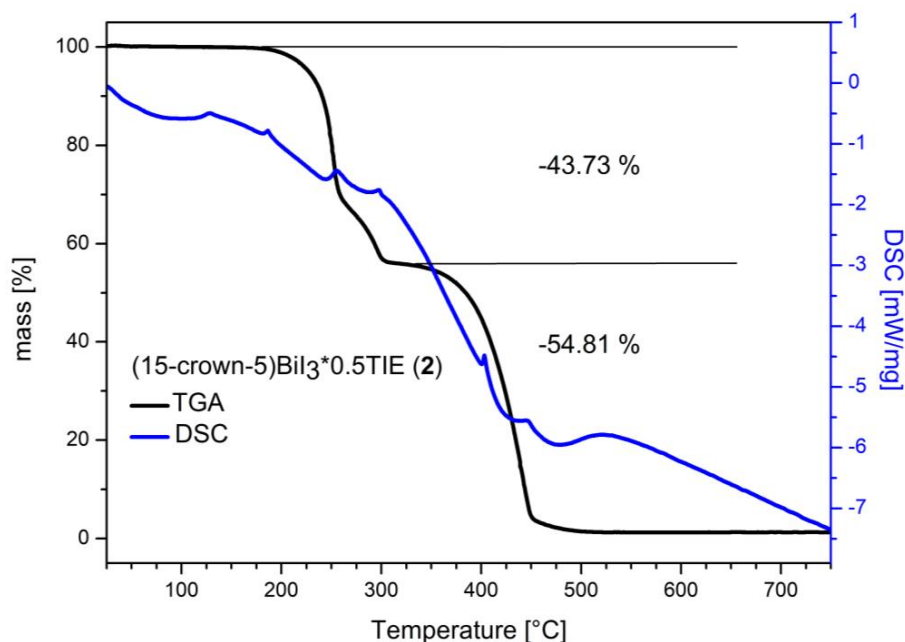
	Atom % (exp)	Atom % (calc)	Element ratio (exp)	Element ratio (calc)
<b>Bi</b>	16.15	16.67	1.00	1
<b>I</b>	83.85	83.33	5.20	5

## Thermal Analysis

The thermal behavior was studied by TGA/DSC. The experiments were carried out on a *NETSCH STA 409 C/CD* with a heating rate of 10 °C/min in a constant flow of 80 ml/min Ar.



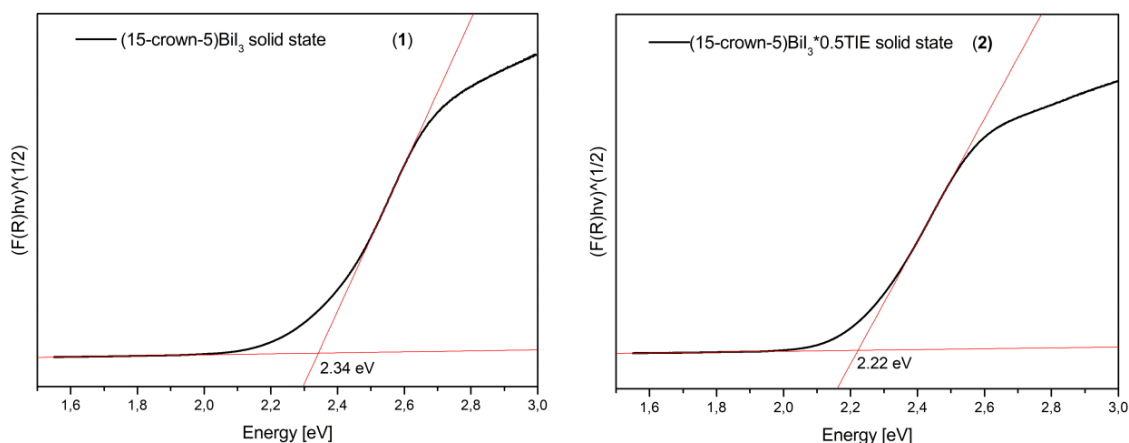
**Figure S5.** TGA/DSC of (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> (1) (16.5 mg). A two-step decomposition process starts at 260°C with the loss of the crown ether and continues at 300°C with the sublimation of BiI<sub>3</sub>.



**Figure S6.** TGA/DSC of (15-crown-5)BiI<sub>3</sub>·0.5TIE (2) (18.9 mg). A multi-step decomposition process starts at 200°C with the concomitant decomposition of TIE and the crown ether and continues at 300°C with the sublimation of BiI<sub>3</sub>.

## Optical properties

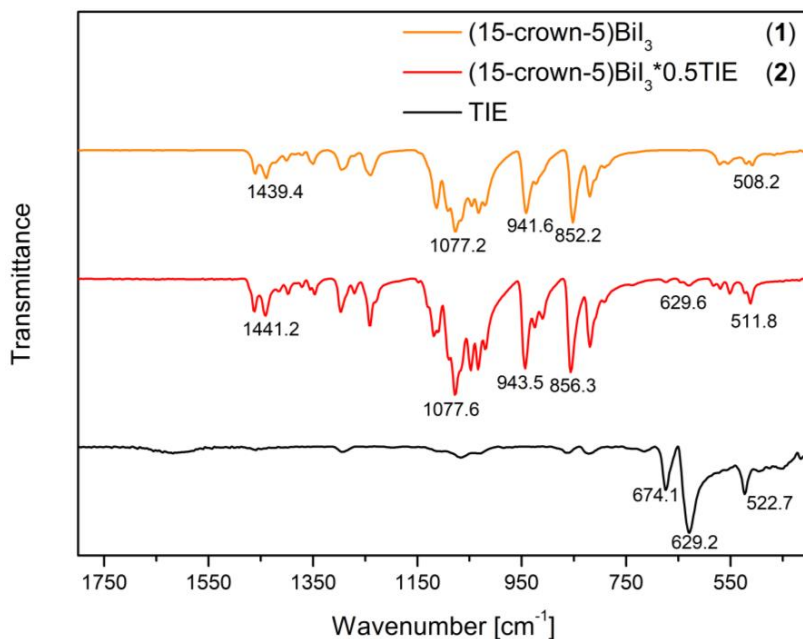
Optical absorption spectra were recorded on a *Varian Cary 5000* UV/Vis/NIR spectrometer in diffuse reflectance mode employing a *Praying Mantis* accessory (*Harrick*) for solid state samples and in normal mode for solution measurements. For ease of viewing, raw data from solid state was transformed from % Reflectance  $R$  to Absorbance  $A$  according to  $A = (1-R)^2/2R$  (Kubelka-Munk function).<sup>[1]</sup> The absorption spectrum of a solution of **1** in the reaction solvent mixture (DCM:EtOH 1:1) was recorded on the same instrument.



**Figure S7.** Optical band gaps estimated from Tauc plots assuming indirect allowed transitions are 2.34 eV (**1**) and 2.22 eV (**2**).<sup>[2]</sup>

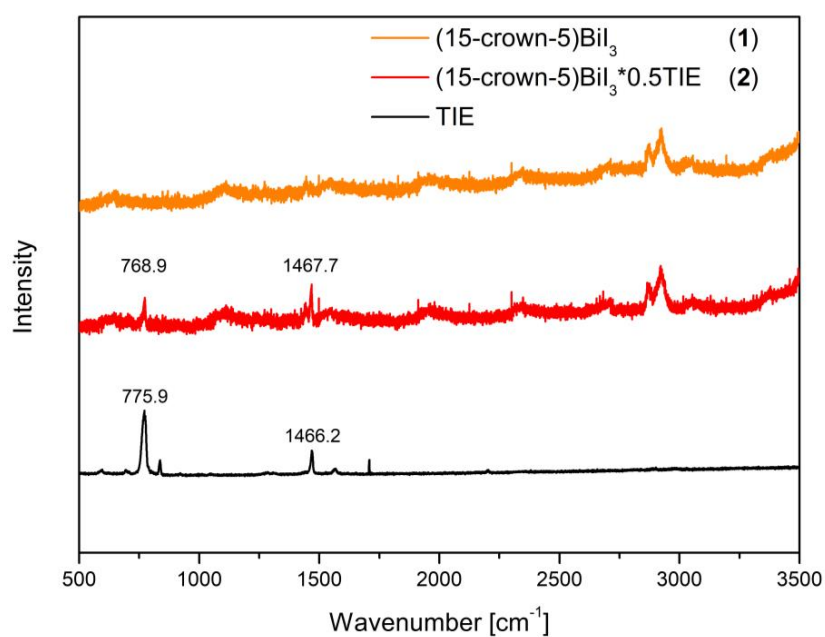
## Vibrational spectroscopy

IR spectra were recorded on a *Bruker Tensor 37* FT-IR spectrometer equipped with an ATR-Platinum measuring unit. Raman data were collected on an *S&I MonoVista CRS+* device. The measurements were performed with a laser wavelength of 488 nm (TIE) and 532 nm and a grating of 1800 grooves per mm. The measurement had duration of 10 s and 10 co-additions.



**Figure S8.** Comparison of IR-spectra. The strongest IR bands of TIE, C–I stretching occur at 522.7, 629.2 and 674.1 cm<sup>-1</sup>, similar to literature reports.<sup>[3]</sup> In the spectrum of **2**, these bands are much weaker, possibly due to a stronger inequivalence of the C–I bonds, and partially superimposed by bands of the (15-crown-5)BiI<sub>3</sub> moiety, precluding a direct comparison.

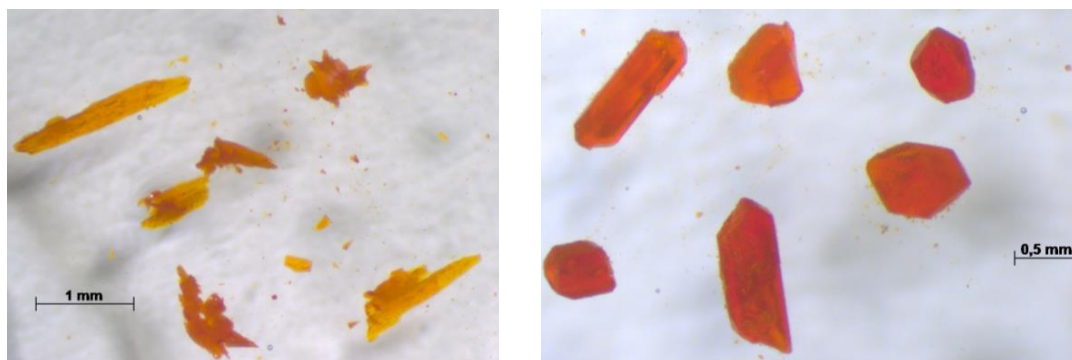




**Figure S9.** Comparison of Raman-spectra. The C–I stretching band observed at 775.9 cm<sup>-1</sup> in TIE is shifted to 768.9 cm<sup>-1</sup> in **2**, a similar change as has been observed in other halogen bonded TIE adducts.[4]

## Crystal Photographs

Pictures were taken using a *Zeiss SteREO Discovery.V8* optical microscope.



**Figure S10.** Photographs of crystals of **1** (left) and **2** (right).

## References

- [1] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Technol. Phys.* **1931**, *12*, 593–599.
- [2] a) J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi B* **1966**, *15*, 627–637; b) E. Davis, N. Mott, *Philos. Mag.* **1970**, *22*, 0903–0922.
- [3] R. Forneris, M. Uehara. New results on the vibrational spectrum and normal coordinate analysis of tetraiodoethylene. *J. Mol. Struct.* **1970**, *5*, 441–447.
- [4] H. Wang, X. R. Zhao, W. J. Jin. The C–I $\cdots$ X- halogen bonding of tetraiodoethylene with halide anions in solution and cocrystals investigated by experiment and calculation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4320–4328.

### **D.3 Using a Porphyrin Diacid Cation to Stabilize a Square-Pyramidal $\text{BiX}_5$ (X= Br, Cl/Br) Unit**

## Using a Porphyrin Diacid Cation to Stabilize a Square-Pyramidal $\text{BiX}_5$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl/Br}$ ) Unit.

*Bettina Wagner, Florian Weigend, Johanna Heine\**

Department of Chemistry and Material Sciences Center, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg, Germany.

\*E-Mail: johanna.heine@chemie.uni-marburg.de

### Table of Contents

Synthesis .....	2
Crystallographic Details.....	3
Powder Diffraction.....	11
Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX).....	12
Thermal Analysis.....	13
Optical properties .....	15
Vibrational spectroscopy.....	16
Crystal Photographs .....	19
Coordinates of $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ and $[\text{SbBr}_5]^{2-}$ from density functional calculations .....	20
References.....	21

## Synthesis

BiCl<sub>3</sub>, BiBr<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tetraphenylporphyrine (TPP), hydrochloric (37 %) and hydrobromic acid (48 %) were used as received from commercial suppliers. Ethanol, pentane, diethyl ether and acetone were flash-distilled prior to use. All reactions were performed under aerobic conditions. Weighing of bismuth halogenides was conducted under inert atmosphere in a glove box. CHN analysis was carried out on an *Elementar* CHN-analyser.

**(H<sub>2</sub>TPP)BiBr<sub>5</sub> (1a).** A mixture of BiBr<sub>3</sub> (54 mg, 0.12 mmol) and TPP (72 mg, 0.12 mmol) with 4 mL ethanol and 2 mL HBr was sealed in a 50 mL Teflon inlayed steel autoclave and heated for 150 hours at 160 °C. After one day of slow cooling (the heating process was stopped and after about 24 hours room temperature was reached) green crystals needles were isolated, washed with 8 mL pentane and 8 mL diethyl ether and dried in vacuum.

Yield: 125 mg, 0.10 mmol, 85 %

Data for **1a**: Anal. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>BiBr<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, (M = 1225.27 g mol<sup>-1</sup>): C 43.13, H 2.63, N 4.57 %. Found: C 43.17, H 2.786, N 4.49 %.

**(H<sub>2</sub>TPP)BiBr<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (1b).** A mixture of BiCl<sub>3</sub> (9.5 mg, 0.03 mmol) and TPP (18 mg, 0.03 mmol) with 1 mL ethanol and 0.5 mL HBr:HCl (1:500) was sealed in a 25 mL Teflon inlayed steel autoclave and heated for 72 hours at 160 °C. After 72 hours slow cooling (cooling rate 2 °C per hour) green needles were isolated, washed with 15 mL of cold ethanol and dried in air.

Yield: 23 mg, 0.021 mmol, 70 %

Data for **1b**: Anal. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>BiBr<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (M = 1091.91 g mol<sup>-1</sup>): C 48.40, H 2.95, N 5.13 %. Found: C 48.96, H 3.522, N 5.96 %. C and especially H and N analysis data deviates from expected values. The powder pattern of a sample of **1b** suggests the compound is phase pure. We suspect a variation of halogen ratio (see also EDX results), but also a small amount of (H<sub>2</sub>TPP)X<sub>2</sub> salts to be responsible for the deviation. When repeating the reaction multiple times, we could also isolate a single crystal of (H<sub>2</sub>TPP)BiBr<sub>1.16</sub>Cl<sub>3.84</sub> (**1c**) which showed a different Br/Cl ratio than **1b**. The pure chlorobismuthate compound has remained elusive up to now despite many tries.

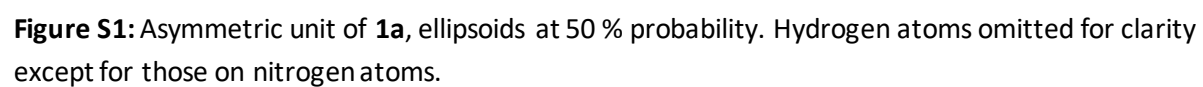
**(H<sub>2</sub>TPP)Cl<sub>2</sub>·2(Me<sub>2</sub>CO)·0.5H<sub>2</sub>O (2).** Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7 mg, 0.015 mmol) and TPP (18 mg, 0.03 mmol) were dissolved in 200 mL of acetone and 5 mL 2 M aqueous HCl solution. Undissolved solid was removed by filtration. The filtrate was stored at 5 °C for seven to twelve weeks, yielding a few green crystals of **2**. The synthesis is reproducible, but attempts to optimize the yield were not successful, precluding CHN analysis.

## Crystallographic Details

**Table S1:** Crystallographic data for (H<sub>2</sub>TPP)BiBr<sub>5</sub> (**1a**), CCDC 2049723.

Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> BiBr <sub>5</sub> N <sub>4</sub>
Formula weight	1225.26
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
<i>a</i> /Å	8.329(2)
<i>b</i> /Å	24.811(4)
<i>c</i> /Å	9.830(2)
$\beta$ /°	94.031(19)
Volume/Å <sup>3</sup>	2026.1(8)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc}}$ /cm <sup>3</sup>	2.008
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	14.606
<i>F</i> (000)	1164.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.071 × 0.04 × 0.03
2 $\theta$ range for data collection/°	7.126 to 132.982
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflections collected	19067
Independent reflections	3651 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0584, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0480]
Data/restraints/parameters	3651/6/253
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.987
Final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0348, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0806
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0410, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0817
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	2.71/-2.42

**Details of crystal structure measurement and refinement:** Single crystal X-ray determination was performed at 100 K on a STOE StadiVari diffractometer using CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda$  = 1.54186 Å) from an X-ray micro source with X-ray optics and a Pilatus 300K Si hybrid pixel array detector. An ISOR command had to be used on one of the nitrogen atoms to obtain reasonable anisotropic displacement parameters.

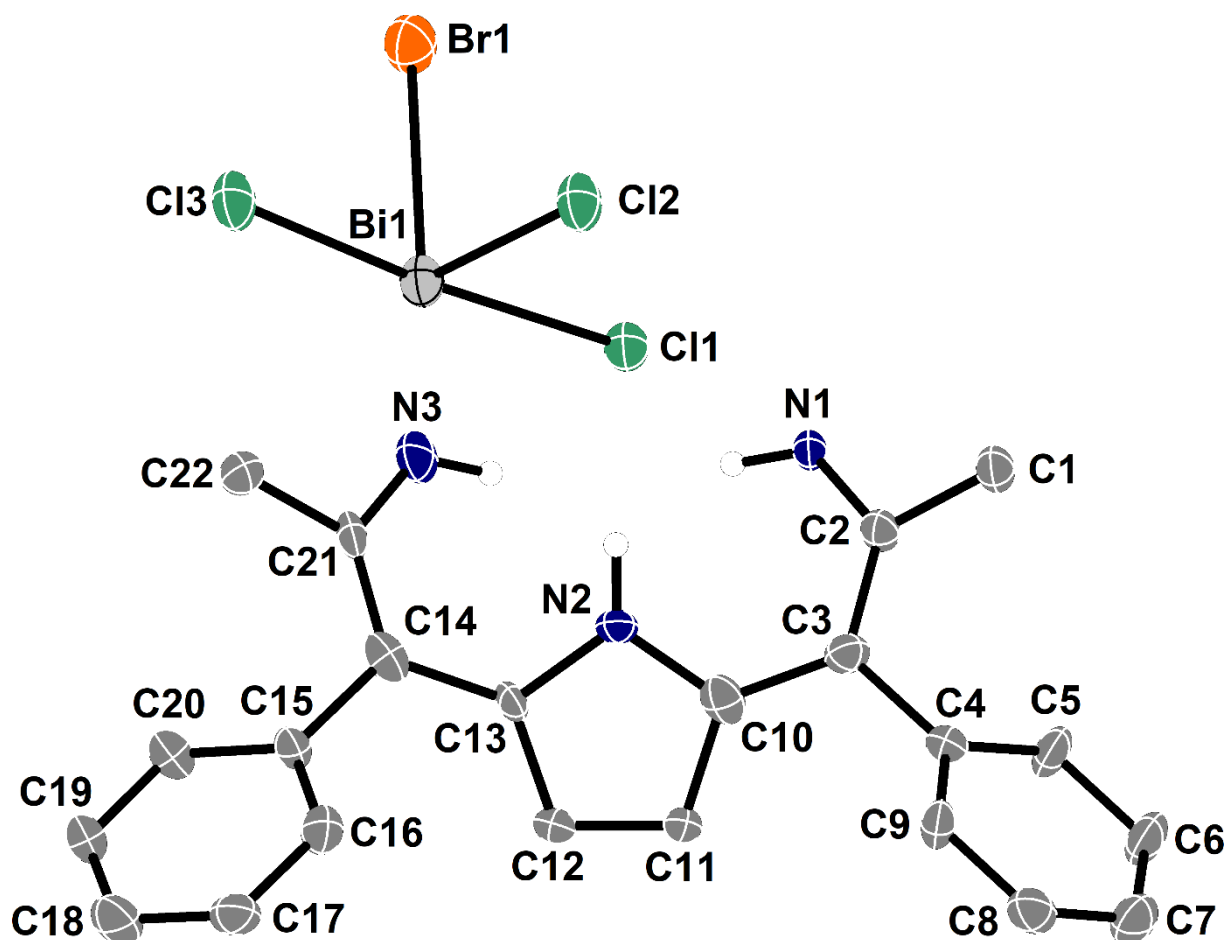




**Table S2:** Crystallographic data for (H<sub>2</sub>TPP)BiBr<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (**1b**), CCDC 2049724.

Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> BiBr <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Formula weight	1091.88
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
<i>a</i> /Å	8.2272(12)
<i>b</i> /Å	25.224(3)
<i>c</i> /Å	9.4933(15)
$\beta$ /°	93.174(12)
Volume/Å <sup>3</sup>	1967.0(5)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc}}$ /cm <sup>3</sup>	1.844
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	6.755
<i>F</i> (000)	1056.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.27 × 0.05 × 0.02
2 $\theta$ range for data collection/°	4.298 to 53.502
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflections collected	12752
Independent reflections	4244 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1193, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.1338]
Data/restraints/parameters	4244/0/253
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.838
Final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0492, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0920
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0918, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1015
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	1.20/-2.87

**Details of crystal structure measurement and refinement:** Single crystal X-ray determination was performed on a on a diffractometer equipped with a STOE imaging plate detector system IPDS2 using MoK $\alpha$  radiation with graphite monochromatization ( $\lambda$ = 0.71073 Å) at 100 K. Refinement of halogen positions with mixed Cl/Br occupancy was tested, but yielded occupancies above 95% for the halogen chosen in the final refinement.

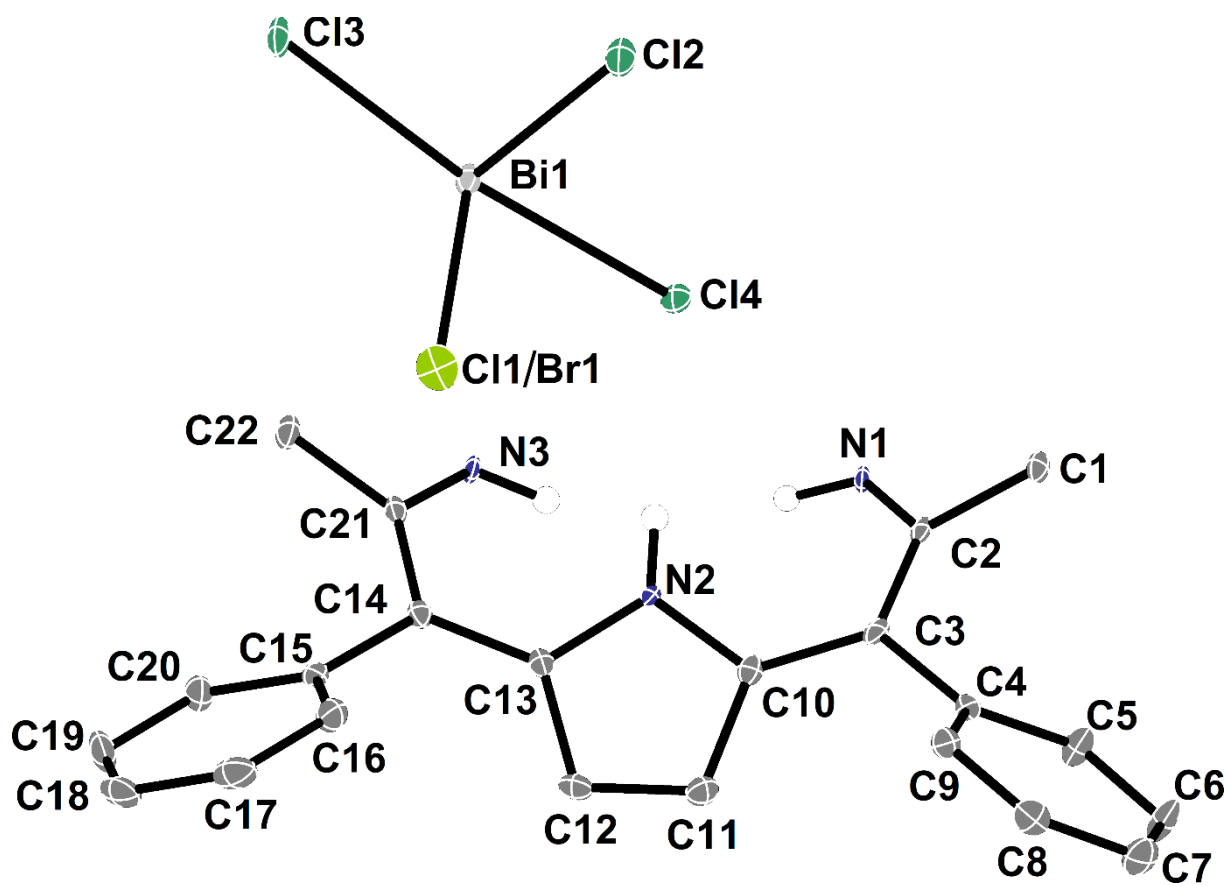


**Figure S2:** Asymmetric unit of **1b**, ellipsoids at 50 % probability. Hydrogen atoms omitted for clarity except for those on nitrogen atoms.

**Table S3:** Crystallographic data for (H<sub>2</sub>TPP)BiBr<sub>1.16</sub>Cl<sub>3.84</sub> (**1c**), CCDC 2065128.

Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> BiBr <sub>1.16</sub> Cl <sub>3.84</sub> N <sub>4</sub>
Formula weight	1054.54
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
<i>a</i> /Å	8.1894(3)
<i>b</i> /Å	25.2022(9)
<i>c</i> /Å	9.4520(4)
β/°	93.3130(10)
Volume/Å <sup>3</sup>	1947.55(13)
<i>Z</i>	2
ρ <sub>calc</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.798
μ/mm <sup>-1</sup>	6.019
<i>F</i> (000)	1026.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.31 × 0.12 × 0.03
2θ range for data collection/°	4.316 to 50.658
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflections collected	53952
Independent reflections	3642 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0442, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0156]
Data/restraints/parameters	3642/0/254
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.124
Final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0227, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0512
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0246, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0517
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	1.10/-1.09

**Details of crystal structure measurement and refinement:** Single crystal X-ray determination was performed on a *Bruker Quest D8* diffractometer with microfocus MoKα radiation (λ = 0.71073 Å) at 100 K. Mixed Cl/Br occupancy was found for one position and refined to values of 0.581(4) for Br and 0.419(4) for Cl. EXYZ and EADP constraints were used as necessary for a mixed site.

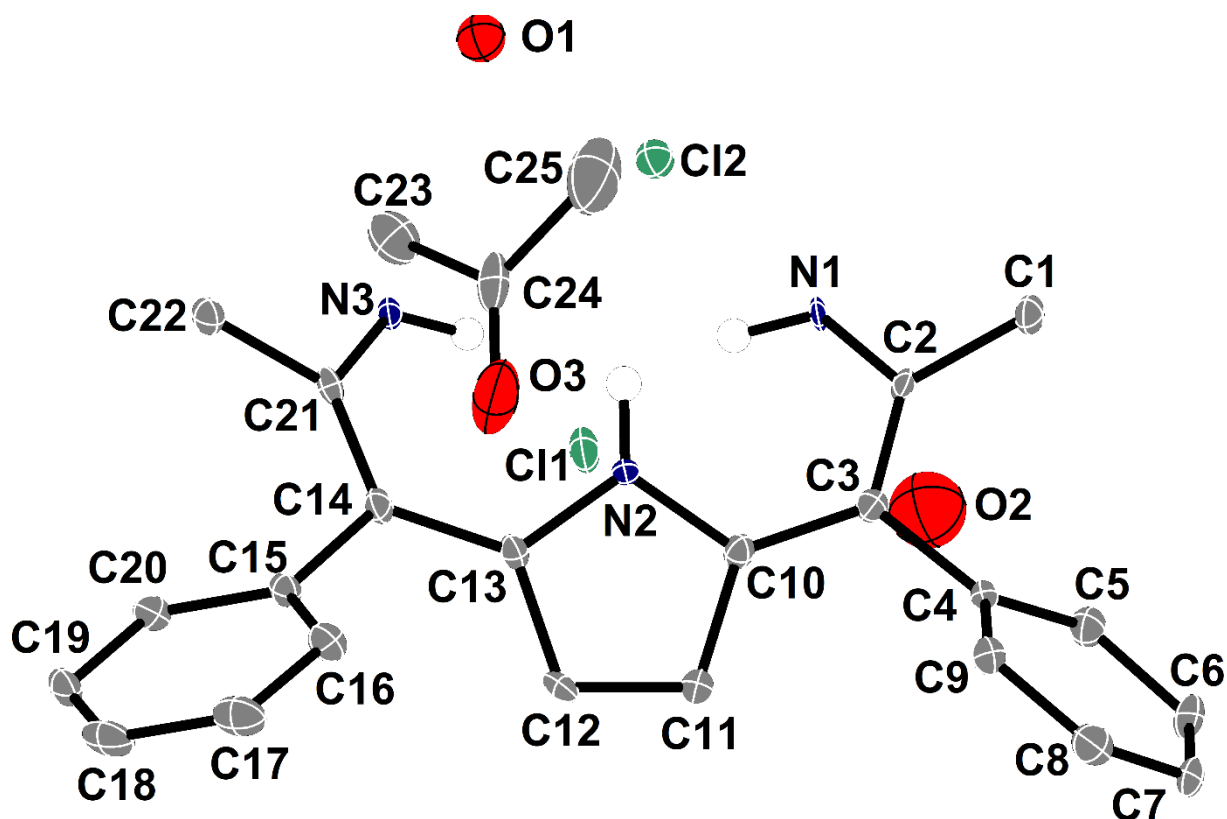


**Figure S3:** Asymmetric unit of **1c**, ellipsoids at 50 % probability. Hydrogen atoms omitted for clarity except for those on nitrogen atoms.

**Table S4:** Crystallographic data for (H<sub>2</sub>TPP)Cl<sub>2</sub>·2(Me<sub>2</sub>CO)·0.5H<sub>2</sub>O (**2**), CCDC 2049725.

Empirical formula	C <sub>50</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2.5</sub>
Formula weight	811.79
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
<i>a</i> /Å	8.3326(6)
<i>b</i> /Å	25.1917(19)
<i>c</i> /Å	9.8894(8)
β/°	98.275(2)
Volume/Å <sup>3</sup>	2054.3(3)
<i>Z</i>	2
ρ <sub>calc</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.312
μ/mm <sup>-1</sup>	0.206
<i>F</i> (000)	852.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.145 × 0.144 × 0.056
2θ range for data collection/°	4.466 to 50.692
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflections collected	64353
Independent reflections	3834 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.2100, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0701]
Data/restraints/parameters	3834/0/276
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.065
Final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0588, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1196
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1008, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1339
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.37/-0.43

**Details of crystal structure measurement and refinement:** Single crystal X-ray determination was performed on a *Bruker Quest D8* diffractometer with microfocus MoKα radiation (λ = 0.71073 Å) at 100 K. Since single crystals of **2** deteriorated rapidly upon removal from the mother liquor, only a fairly weak dataset could be collected, as indicated by the high *R*(int) and the respective checkcif alert. A H<sub>2</sub>TPP<sup>2+</sup> cation, two chlorine atoms and an acetone molecule can be readily identified and refined in the crystal structure. The oxygen atoms of two additional water molecules were refined isotropically with partial occupancies (0.25 both) and must be regarded as less certain than the rest of the structure.



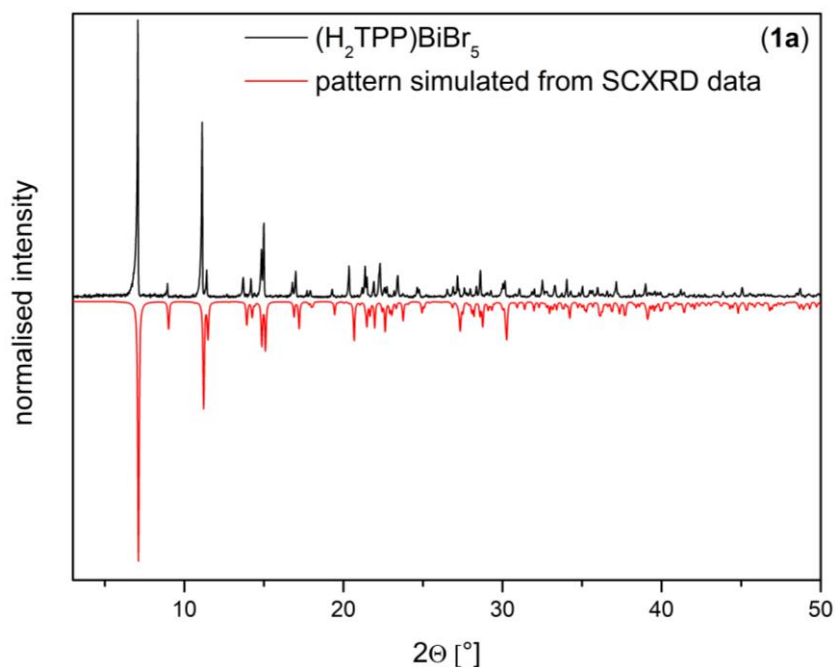
**Figure S4:** Asymmetric unit of **2**, ellipsoids at 50 % probability. Hydrogen atoms omitted for clarity except for those on nitrogen atoms.

**Table S5:** Direct comparison of unit cell parameters of **1a**, **1b** and **2**.

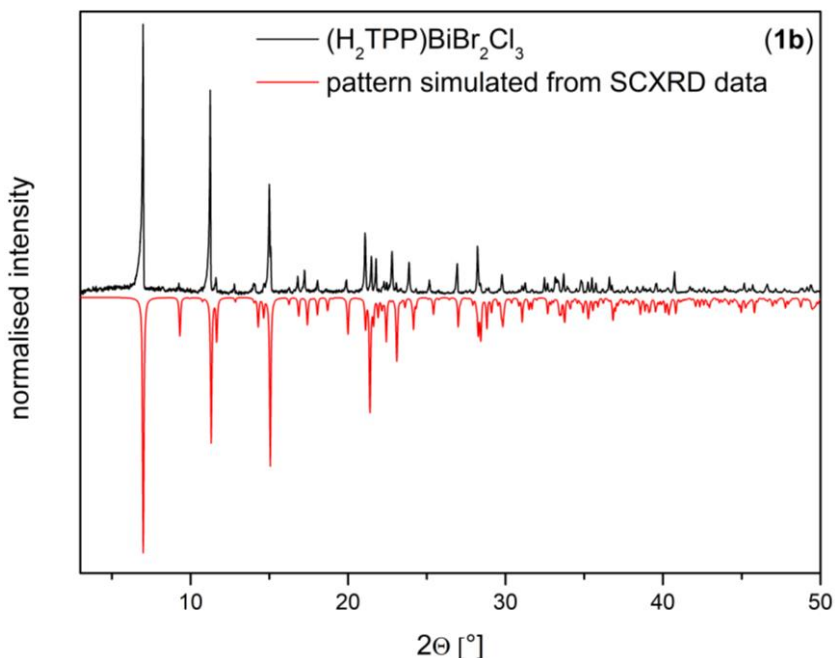
Compound	(H <sub>2</sub> TPP)BiBr <sub>5</sub> ( <b>1a</b> )	(H <sub>2</sub> TPP)BiBr <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ( <b>1b</b> )	(H <sub>2</sub> TPP)Cl <sub>2</sub> ·2(Me <sub>2</sub> CO)·0.5H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> )
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
<i>a</i> /Å	8.329(2)	8.2272(12)	8.3326(6)
<i>b</i> /Å	24.811(4)	25.224(3)	25.1917(19)
<i>c</i> /Å	9.830(2)	9.4933(15)	9.8894(8)
$\beta$ /°	94.031(19)	93.174(12)	98.275(2)
Volume/Å <sup>3</sup>	2026.1(8)	1967.0(5)	2054.3(3)

## Powder Diffraction

Powder patterns were recorded on a *STADI MP* (STOE Darmstadt) powder diffractometer, with CuK $\alpha$ 1 radiation with  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  at room temperature in transmission mode. The patterns confirm the presence of the respective phase determined by SCXRD measurements and the absence of any major crystalline by-products.



**Figure S5.** Powder diffraction pattern of (H<sub>2</sub>TPP)BiBr<sub>5</sub> (**1a**).



**Figure S6.** Powder diffraction pattern of (H<sub>2</sub>TPP)BiBr<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (**1b**).

## Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

Measurements were performed on a *JEOL JIB-4601F* with a *XFlash 5010* EDX detector with 129 eV resolution using the *Bruker Esprit 2.1* software package. Analysis of a sample of **1b** showed a higher Cl content than expected from the crystal structure, suggesting a variable halogen ratio between and within synthesis batches.

**Table S6:** EDX analysis of **1a**

	Atom % (exp)	Atom % (calc)	Element ratio (exp)	Element ratio (calc)
<b>Bi</b>	15.57	16.67	1	1
<b>Br</b>	84.43	83.33	5.4	5

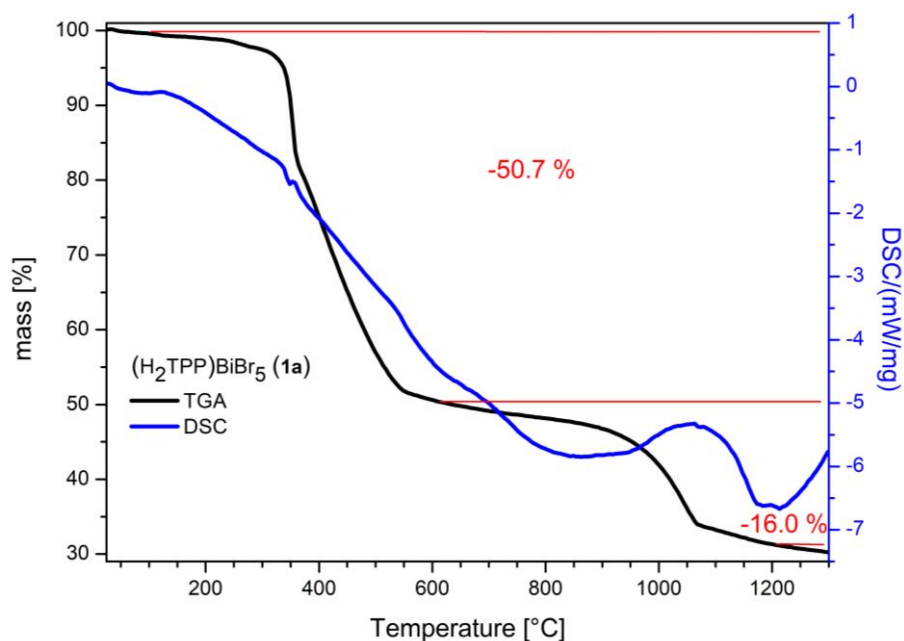
**Table S7:** EDX analysis of **1b**

	Atom % (exp)	Atom % (calc)	Element ratio (exp)	Element ratio (calc)
<b>Bi</b>	15.59	16.67	1	1
<b>Br</b>	17.53	33.33	1.1	2
<b>Cl</b>	66.88	50.00	4.3	3

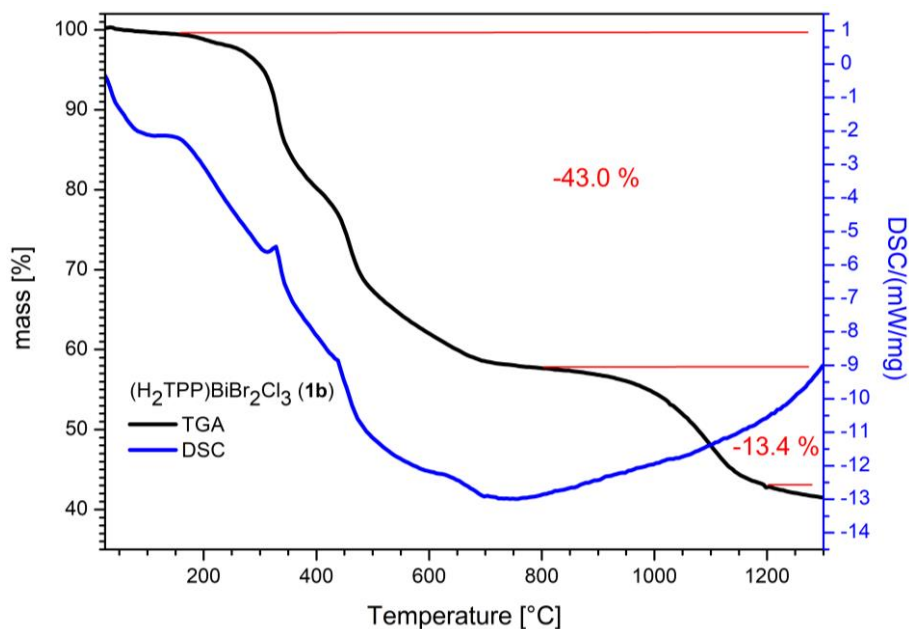


## Thermal Analysis

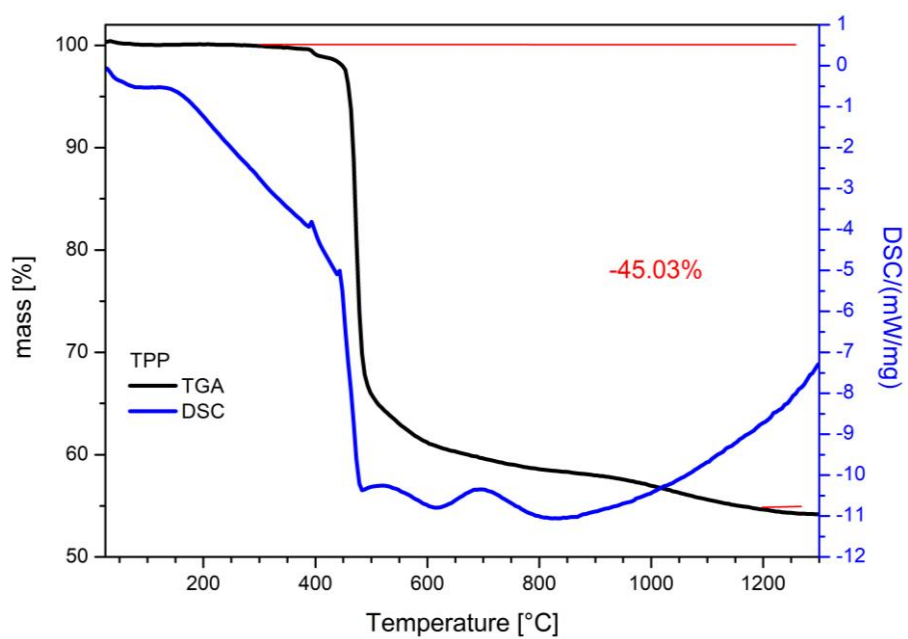
The thermal behavior was studied by TGA/DSC. The experiments were carried out on a *NETSCH STA 409 C/CD* with a heating rate of 10 °C/min in a constant flow of 80 ml/min Ar.



**Figure S7.** TGA/DSC of (H<sub>2</sub>TPP)BiBr<sub>5</sub> (**1a**) (18.9 mg). A multi-stage decomposition process begins at 150°C, likely with the simultaneous loss of HBr and BiBr<sub>3</sub> and the decomposition of TPP and continues up to 500°C. The large remaining residue at 1200°C is also observed when measuring the pure TPP (compare Figure S9).



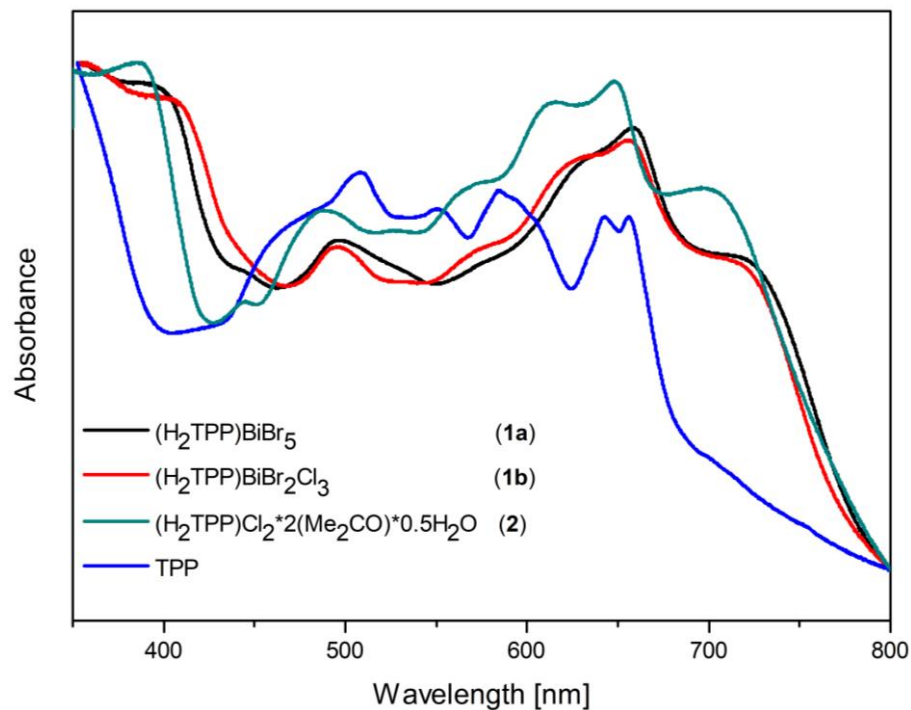
**Figure S8.** TGA/DSC of (H<sub>2</sub>TPP)BiBr<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (**1b**) (17.7 mg). A multi-stage decomposition process begins at 150°C, likely with the simultaneous loss of HBr/HCl, BiX<sub>3</sub> (X=Br,Cl) and the decomposition of TPP and continues up to 500°C. The large remaining residue at 1200°C is also observed when measuring the pure TPP (compare Figure S9).



**Figure S9.** TGA/DSC of TPP (17.8 mg). The two-stage decomposition process begins at 400 °C, described in the literature<sup>[1]</sup> as a concomitant sublimation and decomposition process. The remaining residue at 1200 °C is a black, amorphous powder.

## Optical properties

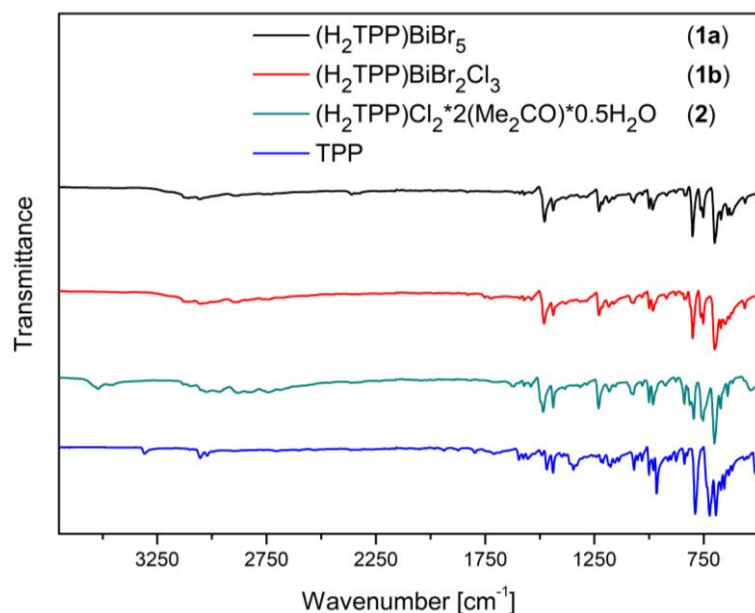
Optical absorption spectra were recorded on a *Varian Cary 5000* UV/Vis/NIR spectrometer in diffuse reflectance mode employing a Praying Mantis accessory (*Harrick*). For ease of viewing, raw data was transformed from % Reflectance  $R$  to Absorbance  $A$  according to  $A = \log(1/R)$ .<sup>[2]</sup>



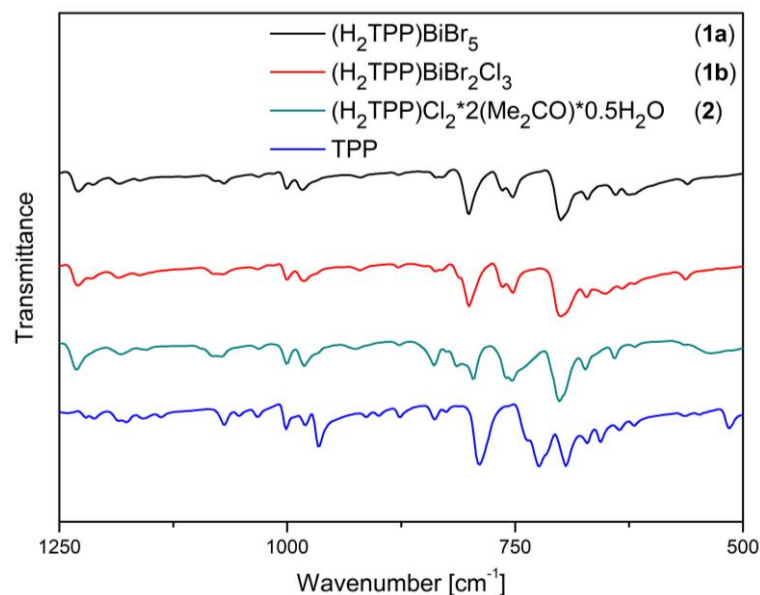
**Figure S10.** Optical absorption spectra of  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{BiBr}_5$  (**1a**),  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{BiBr}_2\text{Cl}_3$  (**1b**),  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (**2**) and TPP measured in diffuse reflectance in the range of 350 nm to 800 nm.

## Vibrational spectroscopy

IR spectra were recorded on a *Bruker Tensor 37* FT-IR spectrometer equipped with an ATR-Platinum measuring unit. Raman data were collected on an *S&I MonoVista CRS+* device. The measurements were performed with a laser wavelength of 532 nm and a grating of 1800 grooves per mm. The measurement had duration of 5 s and 20 co-additions.



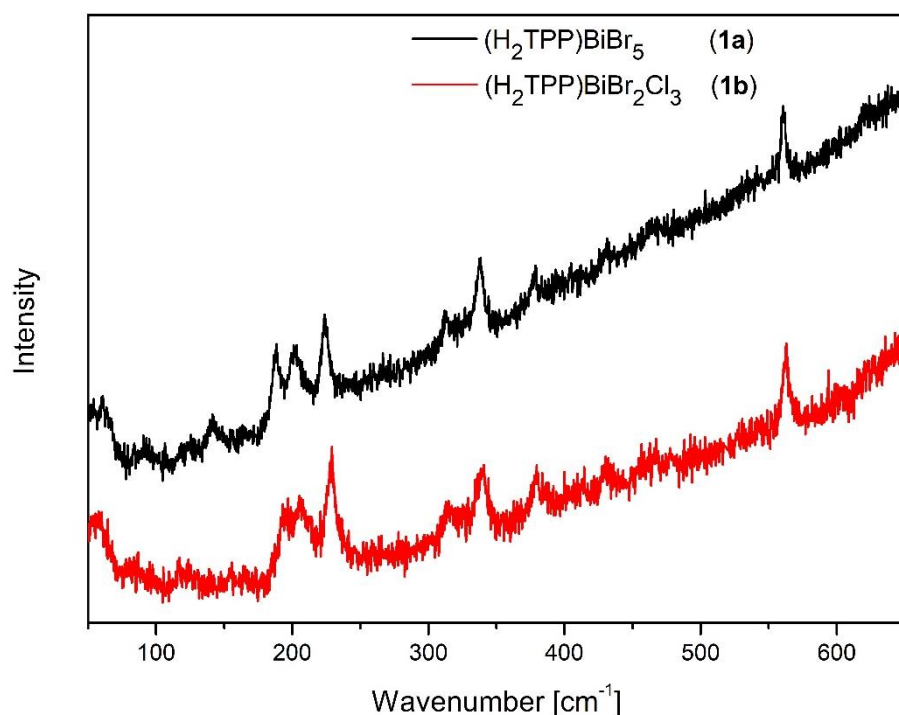
**Figure S11.** Comparison of IR-spectra. The IR spectra of **1a**, **1b** and **2** all show similar bands in the range of 500- 1200 cm<sup>-1</sup>. As expected, the spectrum of the unprotonated TPP is distinctly different.



**Figure S12.** Comparison of IR-spectra. Range from 500-1250 cm<sup>-1</sup> for better comparability. The CH bending and deformation oscillations can be identified, as well as the corresponding NH bending oscillations. However, there is an overlapping of the different ranges, which makes it difficult to assign them. In table S8 the values are compared.

**Table S8.** Selected IR vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ ) from **1a**, **1b**, **2** and TPP<sup>[3]</sup>

	Wavenumber [ $\text{cm}^{-1}$ ]			
	1a	1b	2	TPP
CH bending	700.0	700.3	701.6	694.2
CH bending	800.9	800.7	795.7	789.5
NH bending	983.5	981.9	981.5	980.4
CH deformation vibration	1161.7	1162.2	1154.7	1157.8
CH deformation vibration	1184.4	1185.2	1182.5	1176.3
1000-1600 $\text{cm}^{-1}$ : symmetric and asymmetric C=C, C-C skeletal and pyrrole vibration of TPP				
CH <sub>3</sub>	-	-	2968.8	-



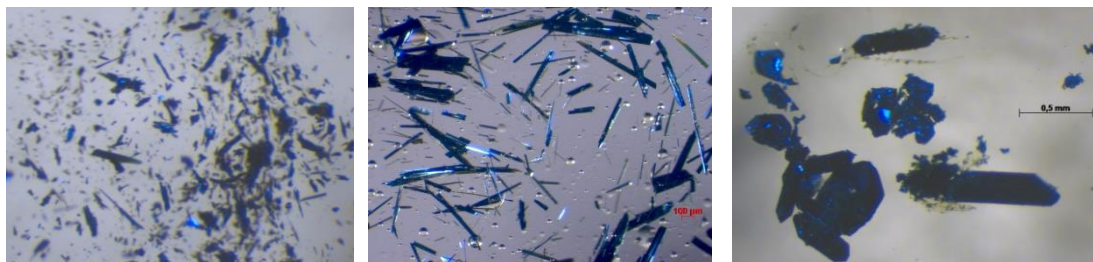
**Figure S13.** Comparison of Raman-spectra. In the Raman spectra  $\text{BiX}_5^{2-}$  vibrations (**1a**:  $189\text{ cm}^{-1}$ , **1b**:  $193\text{ cm}^{-1}$ ) as well as a number of  $\text{H}_2\text{TPP}^{2+}$  bands can be observed. These have been compared with corresponding literature (see Table S9 below). The signal at  $560\text{ cm}^{-1}$  could not be assigned. After a short irradiation with the laser, defects on the sample were already detected. The presence of fluorescence overlaying the Raman intensities further complicated the measurements.

**Table S9.** Selected Raman frequencies [ $\text{cm}^{-1}$ ] for  $\text{BiX}_5^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{TPP}^{2+}$ .

Description	Observed [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Literature [ $\text{cm}^{-1}$ ]
	1a	1b	
$\text{BiX}_5^{2-}$	189	193	185-190 <sup>[4]</sup>
$\text{H}_2\text{TPP}^{2+}$	201	206	203 <sup>[5]</sup>
	224	229	228 <sup>[5]</sup>
	312	315	314 <sup>[5]</sup>
	337	340	341 <sup>[5]</sup>
	378	380	380 <sup>[5]</sup>

## Crystal Photographs

Pictures were taken using a *Zeiss SteREO Discovery.V8* optical microscope.



**Figure S14.** Photographs of crystals of  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{BiBr}_5$  (**1a**),  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{BiBr}_2\text{Cl}_3$  (**1b**) and  $(\text{H}_2\text{TPP})\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (**2**).

# Coordinates of $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ and $[\text{SbBr}_5]^{2-}$ from density functional calculations

**Table S10.** Cartesian coordinates (in Å) and total energies (in  $E_h$ ) of  $[\text{BiBr}_5]^{2-}$  and  $[\text{SbBr}_5]^{2-}$  optimized with DLU-X2C/PBE0/x2c-TZVP in the gas phase (left) and when applying the COSMO (see main document) for trigonal bipyramidal ( $D_{3h}$ ) and quadratic-pyramidal ( $C_{4v}$ ) arrangement of the Br atoms, as well as for a  $C_{2v}$  structure derived from the experiment by keeping the *trans*-Br-Bi-Br angles fixed at the experimental values of 167° and 172°.

Gas phase				COSMO ( $\epsilon=\infty$ )		
$\text{BiBr}_5^{2-}/C_{2v}$ -34565.23381676				-34565.49446940		
Bi	0.0000000	0.0000000	-0.4119854	0.0000000	0.0000000	-0.4103796
Br	0.0000000	0.0000000	2.2592941	0.0000000	0.0000000	2.2490221
Br	0.0000000	2.8687490	-0.2018210	0.0000000	2.8431685	-0.2020892
Br	0.0000000	-2.8687490	-0.2018210	0.0000000	-2.8431685	-0.2020892
Br	-2.8661753	0.0000000	-0.7218333	-2.8384659	0.0000000	-0.7172320
Br	2.8661753	0.0000000	-0.7218333	2.8384659	0.0000000	-0.7172320
$\text{BiBr}_5^{2-}/C_{4v}$ -34565.23844936				-34565.49585723		
Bi	0.0000000	-0.0000000	-0.1282851	0.0000000	-0.0000000	-0.2952850
Br	0.0000000	0.0000000	2.5925493	0.0000000	0.0000000	2.3647014
Br	-2.0028167	2.0028167	-0.6160660	-2.0043795	2.0043795	-0.5173541
Br	-2.0028167	-2.0028167	-0.6160660	-2.0043795	-2.0043795	-0.5173541
Br	2.0028167	-2.0028167	-0.6160660	2.0043795	-2.0043795	-0.5173541
Br	2.0028167	2.0028167	-0.6160660	2.0043795	2.0043795	-0.5173541
$\text{BiBr}_5^{2-}/D_{3h}$ -34565.23949937				-34565.49343876		
Bi	-0.0000000	0.0000000	-0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
Br	0.0000000	0.0000000	2.8742034	0.0000000	0.0000000	2.8436344
Br	1.4125838	-2.4466669	0.0000000	1.3960406	-2.4180132	0.0000000
Br	0.0000000	0.0000000	-2.8742034	0.0000000	0.0000000	-2.8436344
Br	1.4125838	2.4466669	0.0000000	1.3960406	2.4180132	0.0000000
Br	-2.8251676	0.0000000	0.0000000	-2.7920812	0.0000000	0.0000000
$\text{SbBr}_5^{2-}/C_{4v}$ -19510.50064286				-19510.76240122		
Sb	0.0000000	0.0000000	-0.3176225	-0.0000000	0.0000000	-0.4329328
Br	0.0000000	0.0000000	2.2611976	0.0000000	0.0000000	2.1210357
Br	-1.9968435	1.9968435	-0.4858938	-1.9769865	1.9769865	-0.4220257
Br	-1.9968435	-1.9968435	-0.4858938	-1.9769865	-1.9769865	-0.4220257
Br	1.9968435	-1.9968435	-0.4858938	1.9769865	-1.9769865	-0.4220257
Br	1.9968435	1.9968435	-0.4858938	1.9769865	1.9769865	-0.4220257
$\text{SbBr}_5^{2-}/D_{3h}$ -19510.49770119				-19510.75391732		
Sb	0.0000000	0.0000000	0.0000000	-0.0000000	0.0000000	0.0000000
Br	0.0000000	0.0000000	2.8181460	0.0000000	0.0000000	2.7863917
Br	1.3889587	-2.4057470	0.0000000	1.3707935	-2.3742839	0.0000000
Br	0.0000000	0.0000000	-2.8181460	0.0000000	0.0000000	-2.7863917
Br	1.3889587	2.4057470	0.0000000	1.3707935	2.3742839	0.0000000
Br	-2.7779173	0.0000000	0.0000000	-2.7415869	0.0000000	0.0000000



## References

- [1] Rothmund, P.; Menotti, A. R. Porphyrin Studies. IV.1 The Synthesis of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenylporphine. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 267–270.
- [2] S. I. Boldish, W. B. White. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 865–871.
- [3] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M.; Structure Determination of Organic Compounds. *Springer Verlag Berlin Heidelberg* **2009**, *Fourth Revised and Enlarged Edition*, 269–287.
- [4] Cariati, F.; Zanderighi, G. M.; Solid state vibrational spectroscopy of some piperidinium and morpholinium salts of tin(IV), antimony(III) and bismuth(III) halide complexes. *Spectrochimica Acta* **1978**, *34A*, 801–805.
- [5] Saini, G.S.S.; Resonance Raman study of free-base tetraphenylporphine and its dication. *Spectrochimica Acta Part A* **2006**, *64*, 981–986.



# Genehmigungen zum Abdruck der Publikationen

---



Die Genehmigungen für die Verwendung der Publikationen in dieser Dissertationschrift: „B. Wagner, J. Heine, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 6, 663-666“, „B. Wagner, F. Weigend, J. Heine, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7, 4352-4356“ und „B. Wagner, A. Huttner, D. Bischof, A. Engel, G. Witte, J. Heine *Langmuir* **2020**, *36*, 23, 6458-6464“ sind im Folgenden abgedruckt.

JOHN WILEY AND SONS LICENSE  
TERMS AND CONDITIONS

May 09, 2021

---

This Agreement between Bettina Wagner ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number 5064741371733

License date May 09, 2021

Licensed  
Content  
Publisher John Wiley and SonsLicensed  
Content  
Publication ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIELicensed  
Content Title (15-crown-5)BiI3 as a Building Block for Halogen Bonded  
Supramolecular AggregatesLicensed  
Content Author Johanna Heine, Bettina WagnerLicensed  
Content Date Feb 2, 2021Licensed  
Content Volume 647Licensed  
Content Issue 6Licensed  
Content Pages 4

Type of use Dissertation/Thesis

Requestor type Author of this Wiley article

Format Print and electronic

Portion Full article

Will you be translating? No

Title Porphyrin-Disäuren als funktionelle Kationen für Hauptgruppenhalogenidometallat-Verbindungen sowie die Exfoliation von BiI<sub>3</sub>

Institution name Philipps-Universität Marburg

Expected presentation date Jun 2021

Bettina Wagner  
Pestalozzistraße 10

Requestor

Location

Langen, 63225  
Germany  
Attn: Bettina Wagner

Publisher Tax ID EU826007151

Total 0.00 EUR

Terms and Conditions

### TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

#### Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.



Home



Help



Email Support



Bettina Wagner ▾

## Using a Porphyrin Diacid Cation to Stabilize a Square-Pyramidal BiX<sub>5</sub> (X = Br, Cl/Br) Unit



**Author:** Bettina Wagner, Florian Weigend, Johanna Heine

**Publication:** Inorganic Chemistry

**Publisher:** American Chemical Society

**Date:** Apr 1, 2021

*Copyright © 2021, American Chemical Society*

### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)



Home



Help



Email Support



Bettina Wagner ▾

## Chemical Surface Reactivity and Morphological Changes of Bismuth Triiodide (BiI<sub>3</sub>) under Different Environmental Conditions

**Author:** Bettina Wagner, Andrea Huttner, Daniel Bischof, et al**Publication:** Langmuir**Publisher:** American Chemical Society**Date:** Jun 1, 2020*Copyright © 2020, American Chemical Society*

### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)

